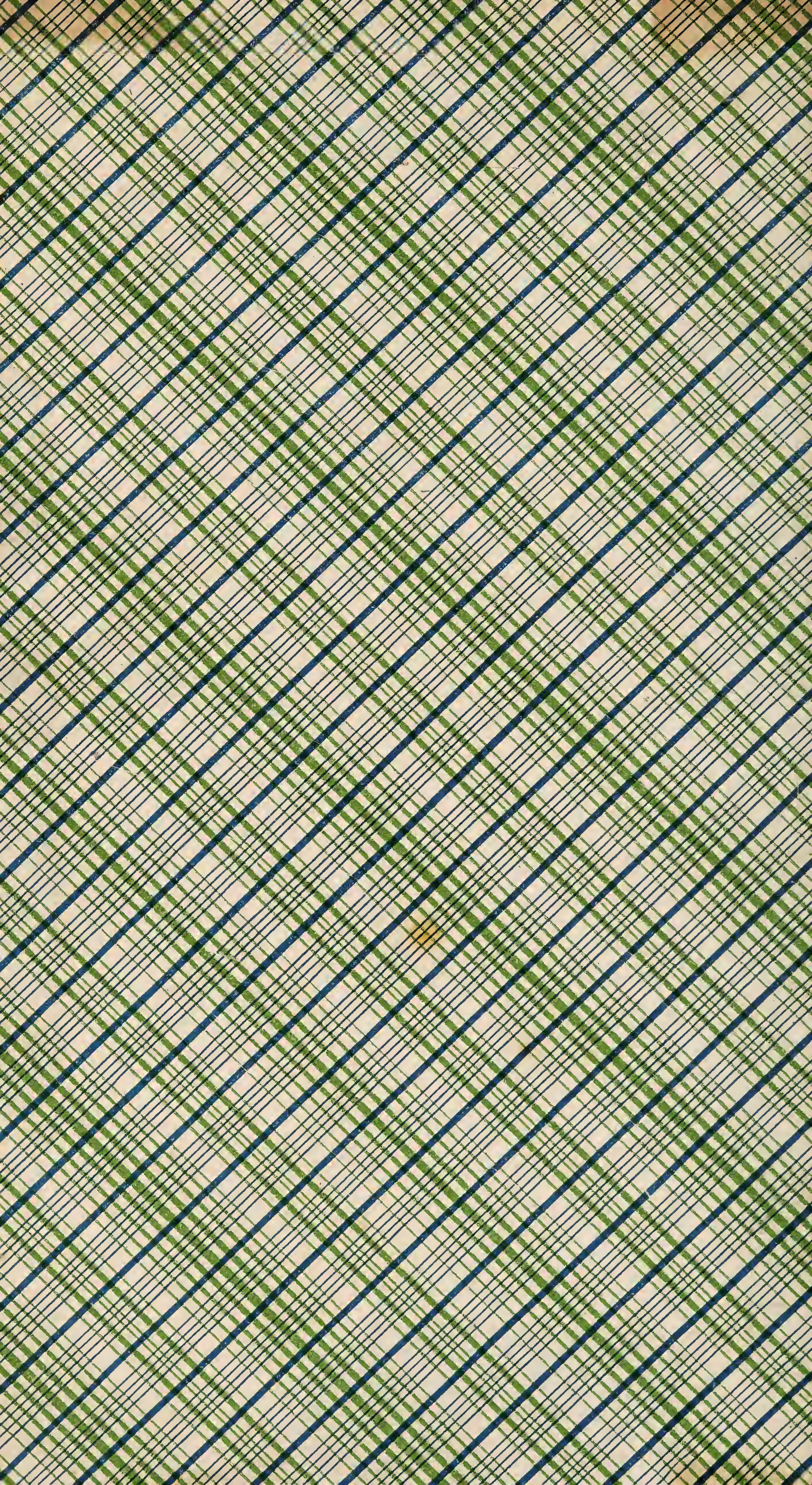






21139/B

Digitized by the Internet Archive
in 2017 with funding from
Wellcome Library

https://archive.org/details/b29331717_0005

TRAITÉ

DE CHIMIE

APPLIQUÉE AUX ARTS.

AVIS.

Le développement que la chimie organique vient de prendre en quelques années, m'a forcé à lui consacrer deux volumes. On recevra avec le tome sixième et dernier les planches qui concernent celui-ci.

PARIS. — IMPRIMERIE DE COSSON.

3710

TRAITÉ
DE CHIMIE

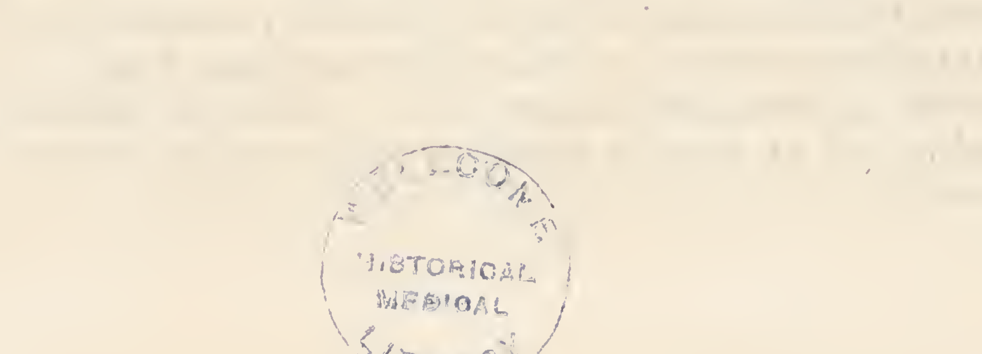
APPLIQUÉE AUX ARTS;

PAR M. DUMAS,

DE L'ACADÉMIE ROYALE DES SCIENCES DE L'INSTITUT DE FRANCE, PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'ACADÉMIE DE PARIS, RÉPÉTITEUR A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, PROFESSEUR FONDATEUR A L'ÉCOLE CENTRALE DES ARTS ET MANUFACTURES, CORRESPONDANT DE L'ACADÉMIE DE BERLIN, DE L'ACADÉMIE DE TURIN, MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ PHILOMATIQUE DE PARIS, DE LA SOCIÉTÉ DE PHYSIQUE DE GENÈVE, DE LA SOCIÉTÉ HELVÉTIQUE DES SCIENCES NATURELLES, ETC.

TOME CINQUIÈME.

A PARIS,
CHEZ BÉCHET JEUNE,
LIBRAIRE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE,
PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 4.
1835.



WELLCOME
HISTORICAL
MEDICAL
LIBRARY

TABLE

DES MATIÈRES

CONTENUES DANS LE CINQUIÈME VOLUME.

LIVRE VIII.

CHAPITRE PREMIER.

CHAPITRE II.

CHAPITRE III.

CHAPITRE IV.

CHAPITRE XVI.

CHAPITRE XVII.

CHAPITRE XVIII.

CHAPITRE XIX.

FIN DE LA TABLE.

TRAITÉ

DE

CHIMIE

APPLIQUÉE AUX ARTS.

LIVRE VIII.

2901. L'objet de ce livre consiste principalement à faire connaître les substances organiques envisagées sous un point de vue purement chimique. C'est une tâche pénible à remplir que celle qui consiste à tracer l'histoire de ces corps, au moment où chaque jour amène des découvertes ou des modifications sérieuses dans cette branche de nos connaissances. On ne peut donc faire ici que des classemens provisoires, et si dans ces replis si obscurs encore de la science on ose se permettre, de temps à autre, quelques rapprochemens ou quelques prévisions, ce ne peut être qu'à titre de renseignemens propres à fixer l'attention des jeunes chimistes qui désirent des sujets de recherches.

On entend par substances organiques, les matières chimiques définies qui se trouvent toutes formées dans les êtres organisés, ou qui proviennent de celles-ci par des modifications que chaque jour nous apprend à varier davantage.

Ces matières sont définies, quand elles jouissent de la propriété de cristalliser régulièrement, ou de former des combinaisons cristallisables, aussi bien que lorsqu'elles possèdent la faculté de se volatiliser à un terme fixe.

En général, ces matières se divisent en

Binaires	carbures d'hydrogène oxides de carbone. azotures de carbone.
Ternaires	oxi-carbures d'hydrogène. carbo-azotures d'hydrogène.
Quaternaires	formées de carbone, d'oxigène, d'azote et d'hydrogène.

Quelquefois même à ces derniers élémens viennent s'en ajouter d'autres, comme le soufre, le phosphore, le chlore, etc.

2902. En traçant l'histoire de ces matières définies, qui composent essentiellement la chimie organique proprement dite, il est difficile d'éviter quelques empiétemens sur le domaine de la physiologie végétale ou animale, qui devraient se réserver l'histoire de toutes les substances organisées, comme le ligneux, la fibrine, et tant d'autres qui, aux yeux du chimiste, manquent des caractères essentiels signalés plus haut.

Comme le nombre des substances organiques est devenu très-considérable, on n'entrera ici, relativement aux substances organisées, dans aucun détail inutile au but de cet ouvrage.

Outre les matières organiques proprement dites, il existe une foule de modifications de celles-ci, résultant des effets de nos divers agens, et que nous regardons encore comme organiques. La limite que l'on s'est posée dans ce livre consiste à dire que tant qu'une matière organique n'est pas convertie en charbon, oxide de carbone, acide carbonique, hydrogène carboné, azote, ammoniaque, oxide d'azote ou eau, elle doit rester au rang des matières organiques. On trouvera, d'ailleurs, dans le troisième chapitre de ce livre, des considérations générales touchant ces définitions qui sont loin d'être absolues, car si je n'ai pas confondu les matières organiques et inorganiques, dans cet ouvrage, c'est seulement parce que l'état de la science ne permet pas d'assigner à ces dernières le rang précis

qu'elles doivent occuper. Il ne faudrait donc pas, de la séparation que j'ai mis entre elles, tirer la conséquence qu'elles doivent réellement être séparées par leur nature intime.

Ce qu'il y a de plus général à l'égard de ces matières organiques, c'est tout ce qui concerne leur analyse, la détermination de leur poids atomique, et la recherche des formules rationnelles qui en représentent la nature et les propriétés. Nous allons exposer dans les premiers chapitres de ce volume les faits généraux relatifs à ces diverses études.

CHAPITRE PREMIER.

ANALYSE *élémentaire des matières organiques.*

2903. On entend par analyse élémentaire, celle qui a pour objet de faire connaître la nature et la proportion exacte des élémens dont une substance organique se compose.

Ce problème important n'a été résolu d'une manière complète et pratique, qu'après de longues recherches. Le procédé que l'on suit généralement aujourd'hui consiste à brûler la substance, au moyen de l'oxide de cuivre, de manière à réduire son carbone en acide carbonique et son hydrogène en eau. Quand elle est azotée, on recueille l'azote à l'état de gaz. L'oxigène que la substance peut renfermer est représenté par l'excès de poids de celle-ci sur le carbone, l'hydrogène et l'azote réunis.

Nous allons décrire avec soin les procédés que l'on emploie pour brûler la matière, ainsi que pour doser l'eau, l'acide carbonique et l'azote.

2904. La combustion de la matière devant s'opérer au moyen de l'oxide de cuivre, il faut se procurer d'abord celui-ci en quantités assez considérables; les chimistes

ont donné quelque attention aux diverses méthodes qui peuvent le fournir pur et dans l'état le plus favorable au succès de l'opération.

Les recherches de M. Berzélius ayant prouvé que l'oxide de cuivre peut retenir des quantités notables des alcalis qui ont servi à opérer sa précipitation, il faut éviter tout procédé dans lequel l'oxide aurait eu le contact d'une substance alcaline fixe, et l'on sait d'ailleurs que l'ammoniaque ne peut pas être employée comme agent de précipitation. Il reste donc, comme procédés faciles, l'oxidation directe du cuivre; la décomposition par le feu du sulfate, du nitrate ou du carbonate de ce métal.

L'oxidation directe du cuivre peut s'effectuer sur de la tournure, sur des planures, ou sur de la limaille de ce métal. On place le cuivre divisé dans la moufle d'un fourneau de coupelle, et on l'y laisse quelques heures. Au besoin, on pulvérise la matière dans un mortier de bronze, et au moyen d'un tamis, on sépare l'oxide qui s'est détaché des lamelles cuivreuses qui n'ont pas éprouvé d'oxidation. Celles-ci, repassées à la moufle, fournissent une nouvelle quantité d'oxide. Ainsi préparé, l'oxide de cuivre est dur, cohérent, dense et difficile à réduire. La matière organique se mêle mal avec lui; sa combustion exige une chaleur rouge. Aussi, bien que toutes les analyses puissent s'exécuter avec cette espèce d'oxide, toutefois on se trouvera mieux de ne pas l'employer pour les mélanges quand il s'agit, surtout, de matières d'une difficile combustion.

Un autre manière de se procurer l'oxide de cuivre directement, consiste à brûler le résidu métallique de la distillation du verdet ou du vert-de-gris. Ces acétates laissent, comme on sait, un résidu métallique pulvérulent, et si combustible qu'il suffit de le toucher avec un charbon enflammé, pour qu'il prenne feu comme de l'amadou. La combustion gagne de proche en proche et l'oxidation se trouve complète en opérant sur de petites doses, si on a pris le soin de remuer doucement la masse

pendant son ignition. L'opération s'exécute, en grand, dans un têt à rôtir, que l'on chauffe au rouge pour maintenir la combustion. Quand elle paraît terminée, il reste encore néanmoins beaucoup de cuivre interposé parmi l'oxide. On place le mélange par couches dans un creuset, en arrosant chaque couche avec de l'acide nitrique, et on chauffe peu à peu le creuset, jusqu'à ce que la matière soit incandescente, et n'exhale plus la moindre vapeur. Ainsi préparé, l'oxide de cuivre n'a pas éprouvé, à beaucoup près, un coup de feu aussi fort que le précédent. Aussi est-il bien moins dur, bien moins cohérent, et par suite sa réduction s'opère plus aisément. Il peut donc être employé pour faire les mélanges, même quand il s'agit de corps peu combustibles. L'oxide provenant de la décomposition du sulfate de cuivre par le feu, se rapproche beaucoup du précédent, par son état de division; mais il est plus difficile à réduire. Du reste, sa préparation exige une grande attention, pour éviter la présence du sous-sulfate de cuivre, ainsi que celle du sulfure qui peut se former, si quelques gaz carburés pénètrent dans le creuset. Je ne pense pas qu'il convienne de choisir ce procédé de préparation.

Le nitrate de cuivre, décomposé par le feu dans un creuset de terre, donne un oxide léger, très-fin et d'un fort bon emploi. Mais cet oxide serait presque toujours mêlé de sous-nitrate, si l'on n'avait soin de briser les petites masses qu'il offre et de le calciner une seconde fois, quand on y aperçoit les plus légères traces verdâtres. En tout cas, cette seconde calcination sera toujours utile. Cet oxide est le meilleur de tous pour faire les mélanges, quand on analyse des matières difficiles à brûler. Mais si l'on voulait s'en servir pour des substances très-riches en charbon ou en hydrogène, il arriverait souvent que le mélange brûlerait tout à coup comme une poudre qui fuse. Les gaz dégagés trop vite seraient impurs, on ne pourrait les récolter qu'avec difficulté, et l'opération serait manquée.

Cette circonstance tient à ce que cette variété d'oxide est très-divisée, très-facile à réduire, et qu'elle se réduit réellement avec incandescence, soit dans l'hydrogène pur, soit par le charbon, soit enfin dans toute vapeur combustible, en sorte que la réaction se propage avec une rapidité que l'on ne peut pas maîtriser. On évite tout-à-fait cet inconvénient, quand on prend le soin de chauffer l'oxide au rouge pendant demi-heure ou trois quarts d'heure. Il devient ainsi plus cohérent et plus difficile à réduire.

Les observations qui concernent l'oxide provenant du nitrate s'appliquent également à celui qui se retire du carbonate par la calcination. Cet oxide est du reste peu employé, parce qu'on redoute, avec raison, qu'un lavage imparfait n'y ait laissé des traces du carbonate de soude qui a servi à le précipiter.

Ainsi, on peut et l'on doit même avoir sous la main, quand on veut exécuter beaucoup d'analyses organiques, les quatre produits suivans, que l'on a soin de conserver dans des flacons à l'émeril, où on les enferme encore chauds : 1° des planures de cuivre oxidées par le grillage à la moufle; 2° la poussière en provenant, par le battage dans un mortier de bronze; 3° l'oxide formé par la combustion du résidu de l'acétate de cuivre ; 4° de l'oxide formé par la décomposition du nitrate. Répétons, ici, qu'un seul de ces oxides peut suffire, mais qu'on gagne du temps à les avoir tous, parce que l'on voit bien vite, par le premier essai, quel est celui qui convient le mieux à la parfaite combustion de la matière.

Outre l'oxide de cuivre, il faut encore, quand il s'agit d'analyser une matière azotée, du cuivre métallique destiné à décomposer l'acide hyponitrique, le deutoxide ou le protoxide d'azote qui pourraient prendre naissance au moment de la décomposition. Pour se procurer le cuivre métallique à l'état convenable, il faut griller fortement des planures de cuivre, puis les mettre dans un tube que l'on ajuste à une source d'hydrogène sec. Quand l'air

des tubes a été expulsé par l'hydrogène, on chauffe le tube au rouge, et la surface des planures se réduit. Tout le cuivre étant revenu à l'état métallique, on enlève le feu, et l'on continue à dégager de l'hydrogène, jusqu'à ce que le tube soit refroidi. On enferme de suite ce cuivre préparé ainsi, dans un flacon à l'émeril bien sec.

Il est facile d'expliquer les motifs qui rendent nécessaire la préparation que l'on vient de décrire. Les planures de cuivre sont souillées d'huile et de poussières organiques, qu'il faut détruire par le grillage. La réduction par l'hydrogène devient donc nécessaire ensuite, pour reproduire le cuivre métallique. Du reste, cette préparation offre un autre avantage. En oxidant profondément la surface des fragmens de planure et en réduisant ensuite l'oxide formé, on obtient un produit poreux qui offre beaucoup de surface aux gaz oxidés que l'on veut détruire, sans perdre l'avantage que présentent les planures, qui ne risquent jamais d'obstruer les tubes en se tassant trop dans leur intérieur.

Il serait difficile et fastidieux de se procurer à neuf ces matières pour chaque nouvelle analyse. L'expérience prouve que cet excès de précaution n'est pas nécessaire. Quand une combustion est terminée, il suffit de casser le tube qui a servi à l'opérer, d'en retirer les portions de cuivre qui ont conservé tout leur éclat métallique; celui-ci peut servir de nouveau. Tout le reste, tant cuivre qu'oxide, est mis dans un creuset, avec ou même sans addition d'acide nitrique, chauffé au rouge, remué doucement avec une tige de fer, puis enfermé dans un flacon à l'émeril. C'est un oxide très-propre à de nouvelles analyses.

2905. Le mélange que l'on veut analyser doit être placé dans un tube de verre. Tous les essais qu'on a faits pour les remplacer par des tubes métalliques ont donné de mauvais résultats. On va voir, du reste, qu'on peut concilier l'avantage que présentent les tubes métalliques sous le rapport de la résistance au feu, avec celui qu'on recherche dans

les tubes vitreux, qui permettent de voir la marche de la décomposition, et qui, d'ailleurs, à raison de la difficulté avec laquelle la chaleur se propage dans leur substance, laissent la faculté de chauffer un point quelconque de leur longueur au rouge, sans que les parties voisines participent à cette élévation de température.

Mais tous les tubes de verre ne conviennent pas également à ce genre d'analyse. Il faut des tubes capables de résister au rouge très-prononcé, ce qui exclut toutes les variétés de verre blanc. Les tubes en verre vert conviennent très-bien; ils ne cassent jamais, résistent à la chaleur qui est nécessaire, et rendent faciles et sûres des analyses que des tubes de verre blanc permettraient difficilement d'exécuter. On doit donner à ces tubes 10 ou 12 millimètres de diamètre, et 40 ou 50 centimètres de longueur. L'arête intérieure de la cassure du bout qu'on laisse ouvert, est abattue avec une lime, pour éviter toute altération de la surface du bouchon qui doit y entrer. Le bout fermé est tantôt arrondi, tantôt tiré en pointe, selon qu'on veut mesurer ou peser l'acide carbonique. Dans le dernier cas, la pointe est tirée suivant l'axe même du tube, ou bien relevée à 45° environ.

Les tubes de verre attirent l'humidité de l'air. Il s'en dépose une mince couche à leur surface interne. Quand on veut se servir d'un tube, il faut donc le chauffer et le dessécher en soufflant de l'air dans son intérieur.

2906. En général, pour obtenir la combustion régulière d'une matière organique, il faut placer au fond du tube, de l'oxide de cuivre dans une longueur de quatre centimètres; y porter ensuite le mélange qui occupe cinq ou six centimètres; on recouvre celui-ci d'une quantité d'oxide suffisante pour remplir le tube à trois centimètres près quand la matière à analyser n'est pas azotée. Si elle renferme de l'azote, on met par dessus le mélange seize ou vingt centimètres d'oxide, puis huit ou dix centimètres de cuivre

métallique, laissant toujours le tube vide dans une longueur de trois centimètres environ.

Quelques chimistes jugent convenable d'employer l'oxide de cuivre en poudre, soit pour le mêler à la matière, soit pour remplir le tube; mais dans ce cas les gaz qui se dégagent, ne trouvant pas une issue facile, soulèvent la masse pulvérulente et la poussent comme un piston au dehors du tube à combustion. Pour éviter cet inconvénient, on conseille de placer dans l'axe du tube un fil de cuivre, le long duquel se dégagent les gaz. On évite bien ainsi l'inconvénient précité; mais on détruit par cela même tout l'avantage qu'offrait la masse d'oxide pur superposée au mélange qu'il s'agit de décomposer. Celle-ci est destinée à détruire les traces d'oxide de carbone ou d'hydrogène carboné que laisse une combustion imparfaite, et il est clair qu'en ouvrant une route au gaz, on annulle l'effet de la presque totalité de l'oxide de cuivre. La même réflexion doit faire abandonner le procédé qui consiste à ouvrir un passage aux gaz, en mettant le tube en place, horizontalement, et le frappant de quelques petits coups qui tassent l'oxide et l'obligent ainsi à laisser un petit espace vide à la partie supérieure du tube et dans toute sa longueur.

J'ai essayé ces divers moyens, et, quoiqu'on puisse en obtenir de bons résultats, quand il s'agit de matières faciles à analyser, je crois pouvoir assurer que dans les analyses difficiles, ils offrent des chances d'erreur très-réelles, la combustion étant souvent imparfaite. A la vérité, il est facile de savoir si une matière est ou non complétement brûlée; mais au moins est-il que ces procédés exigent des soins extrêmes et présentent des chances d'insuccès qu'il est bon d'éviter.

Il me semble rationnel de diviser la masse d'oxide de cuivre, au moyen d'une quantité de planure de cuivre oxidée, capable d'ouvrir partout aux gaz un passage assez

facile, pour que ceux-ci, s'insinuant dans tous les vides, se mettent en rapport avec la totalité de l'oxide.

Ainsi, au fond du tube, je mets de l'oxide divisé par cette planure; par dessus, le mélange divisé de même, quoiqu'à un moindre degré, par la même matière; enfin l'oxide qui recouvre le tout est encore divisé par des planures grillées. Ainsi disposé, le tube offre une éponge d'oxide perméable aux gaz dans toutes ses parties, et les opérations, on peut le dire, réussissent toujours, en ce qui concerne l'entière combustion de la matière qu'il s'agit d'analyser.

2907. La plus grande difficulté que l'on puisse rencontrer dans l'analyse organique, provient d'une combustion mal faite, qui fournit des gaz carburés, des vapeurs goudronneuses, des oxides d'azote ou même de l'ammoniaque. Je ne connais qu'un moyen assuré d'éviter toujours ces inconvéniens, ou du moins de les atténuer au point d'en rendre les conséquences tout-à-fait nulles. Il consiste à forcer les produits de la combustion à passer au travers d'une colonne plus ou moins longue d'oxide de cuivre ou de cuivre, portés à une bonne chaleur rouge. Bien entendu qu'on fait varier la longueur de la colonne avec la nature de la substance, selon que celle-ci est plus ou moins difficile à brûler. Les proportions fixées plus haut suffisent dans tous les cas. Mais, comme il serait difficile de maintenir cette partie du tube à l'incandescence, pendant toute la durée des opérations, sans lui faire éprouver de déformation, il est fort commode de la revêtir d'une enveloppe de clinquant ou mieux de ce qu'on nomme du cuivre gratté. Le clinquant, pris un peu épais, sert à trois ou quatre opérations. Le cuivre gratté peut servir bien plus souvent. Cette enveloppe maintient si bien le tube que l'on peut sans crainte en porter la température à l'incandescence pendant toute la durée de la combustion, quelque lenteur qu'on mette à l'expérience.

2908. La manière de chauffer le tube exerce une si grande

influence sur le succès des expériences, qu'il est indispensable de faire usage d'un fourneau disposé avec un soin particulier.

Je me sers d'un fourneau long en terre ; c'est le fourneau que les repasseuses emploient pour chauffer leurs fers. Les trous qui donnent l'air ordinairement, doivent, au contraire, être bouchés avec de l'argile, et la cavité qui sert à contenir les charbons, est remplie de cendres, jusqu'au niveau des bords du fourneau. Une grille en fil de fer repose sur ce lit de cendres. Cette grille est munie de huit ou dix arceaux en fil de fer fort, qui servent à soutenir le tube à quatre centimètres au dessus de la grille.

Ce fourneau présente l'avantage de fournir une chaleur égale et limitée, aussi exactement que l'on veut, aux points qu'il convient de chauffer. Il n'y a ni faux courans d'air, ni rayonnement des parois à craindre, en sorte que, pour modérer une décomposition trop rapide, il suffit de retirer le fragment de charbon qui l'occasione; la marche de l'opération se régularise à l'instant.

2909. Il faut maintenant établir quelques règles pratiques sur la manière de porter la substance qu'il s'agit d'analyser dans le tube à combustion. Cette manière doit varier, en effet, selon que la substance est solide, liquide, fixe ou très-volatile.

S'il s'agit d'une matière solide, il faut la peser et la porter immédiatement dans un mortier d'agate sec et même chaud, quand la nature de la matière le permet, ce qui arrive presque toujours. On la broie avec l'oxide de cuivre provenant du nitrate, qu'il faut employer chaud, si on le peut. L'on évite, en respirant, de porter l'haleine sur le mélange, ce qui pourrait y introduire de l'humidité. La matière est bientôt broyée, au point de ne plus être en grains discernables, et le mélange peut être versé dans le tube. C'est alors seulement que l'on ajoute les planures oxidées destinées à le diviser. Employées chaudes,

elles chassent de la poudre toute humidité acccidentelle, et dès qu'elles sont mêlées grossièrement à la poudre, il faut porter le tout dans le tube. Pour cela on met le mélange sur une feuille de clinquant coupée en façon de carte, et on le fait couler dans le tube, qui a déjà reçu quelques centimètres d'oxide de cuivre mêlé de planures grillées.

Certaines matières, quoique solides, sont si volatiles qu'il serait tout-à-fait inutile de les mélanger avec l'oxide de cuivre. Dès la première impression du feu, elles distilleraient, et le mélange se trouverait détruit. C'est donc peine perdue. Le camphre, la naphtaline et bien d'autres corps sont dans ce cas. Il suffit alors d'en peser des fragmens, que l'on fait tomber dans le tube alternativement avec des portions d'oxide de cuivre provenant du nitrate, divisé par des planures grillées.

Quand il s'agit de liquides peu ou point volatils, on peut les peser dans une capsule de porcelaine, et verser par dessus l'oxide de cuivre fin, qui les absorbe bientôt. Au moyen d'un pilon d'agate, on broie le mélange, et l'on ajoute ensuite, comme à l'ordinaire, les planures oxidées, puis on verse le tout dans le tube.

Si le liquide est volatil sans l'être beaucoup, comme l'éther oxalique, l'essence de térébenthine, et en général s'il bout au dessus de 120° et au dessous de 300°, il est nécessaire d'éviter un broyage à l'air, qui en ferait perdre quand l'oxide est chaud, ou qui laisserait à l'oxide le temps de se charger d'humidité, si on l'employait froid. On met en ce cas le liquide dans un petit tube ouvert par un bout, et capable d'entrer dans le tube à combustion. On fait glisser ce petit tube dans le grand, après que celui-ci a déjà reçu quelques centimètres d'oxide mêlé de planures. On verse par dessus le petit tube, de l'oxide en poudre tant pour le remplir que pour l'entourer; puis on ajoute, comme à l'ordinaire, le mélange d'oxide et de planures, pour remplir le grand tube.

Est-il question, enfin, de l'analyse d'une substance très-volatile, comme l'alcool, l'éther, la liqueur des Hollandais, etc.; il faut la peser dans une ampoule dont la pointe demeure ouverte. On met au fond du tube deux ou trois centimètres d'oxide et de planures oxidées, et, prenant l'ampoule sur la balance, au moment où on vient de la peser, on la fait tomber dans le tube, la pointe dirigée vers le fond. On ajoute un peu d'oxide sec et froid par dessus, puis le mélange ordinaire, qui peut être introduit plus ou moins chaud, selon la nature de la liqueur.

2910. Ainsi, dans la disposition du tube pour une matière non azotée, on peut distinguer trois régions, et il y en a quatre, quand il s'agit d'une substance azotée. En partant du bout fermé, on a une couche d'oxide, le mélange ou le tube qui contient la matière, une nouvelle couche d'oxide, et enfin, une couche de cuivre métallique, si la matière est azotée.

Ces diverses couches doivent être chauffées, dans un ordre déterminé. On place le charbon, qui doit être toujours bien allumé et ne produisant plus de flamme, d'abord du côté ouvert du tube, qu'on entoure peu à peu de charbon ardent, jusqu'à ce qu'on soit arrivé à trois centimètres du mélange ou de la matière. On attend alors que le tube soit bien incandescent. Il faut l'entretenir à cet état, pendant toute la durée de la combustion, en ajoutant des charbons rouges, à mesure du besoin.

Quand la portion du tube entourée de clinquant est bien rouge, on porte deux ou trois charbons autour de la partie effilée du tube, c'est-à-dire à l'extrémité bouchée. On empêche ainsi que, par distillation, la matière ou les produits de la décomposition; viennent s'y condenser quand on analyse des substances volatiles surtout, il en résulterait un grave inconvénient. La matière, une fois confinée dans cette partie étroite, y serait retenue par la capillarité, au point de rendre impossible toute évapo-

ration régulière. Elle en sortirait par bouffées de vapeur, qui ne permettraient pas une combustion exacte. On évite cet accident, en garnissant, comme on l'a dit, le fond du tube d'oxide pur et en le maintenant chaud, dès avant que la décomposition commence.

Les soins qu'exige celle-ci varient avec la nature des produits qu'on analyse. Si c'est une matière solide ou un liquide peu volatil, on porte du charbon rouge près des portions qui avoisinent le clinquant, et, se laissant guider par la production du gaz carbonique, qui doit être lente et régulière, on en remet de nouveaux, en approchant peu à peu de l'extrémité du tube. Dès qu'une partie du mélange cesse de fournir du gaz, on en rapproche les charbons, de manière à rougir cette portion du tube. De telle sorte que, lorsque la décomposition est accomplie, le tube est incandescent dans toute sa longueur.

Quand on fait l'analyse d'une liqueur très-volatile, enfermée par conséquent dans une ampoule, on doit disposer celle-ci de façon qu'elle soit à peu près à dix centimètres du clinquant et à pareille distance de la portion effilée du tube. Dès-lors, il devient facile de faire bouillir la liqueur dans l'ampoule, de manière à la vider entièrement sans que la décomposition ait commencé. Il suffit d'approcher un charbon rouge du point occupé par le corps de l'ampoule. La liqueur est absorbée par l'oxide voisin de la pointe, et il est très-facile ensuite d'en opérer la décomposition. On porte au rouge, peu à peu, l'oxide placé en avant du liquide, et bientôt celui-ci se volatilise de lui-même et vient se décomposer. Au besoin, on avance ou on retire les charbons qui sont à proximité du point que la liqueur occupe, se laissant guider en cela par le dégagement des gaz.

2911. Quatre indices permettent de juger si la combustion s'est bien opérée. L'aspect des gaz qui peuvent être nuageux par la présence de vapeurs goudronneuses; leur sa-

veur, qui est souvent empyreumatique, bien qu'ils soient clairs et transparens; un dépôt de charbon sur les portions d'oxide réduit qui avoisinait la matière ; enfin, la lenteur que l'opération met à se terminer, bien que tout le tube soit incandescent.

Nous allons en peu de mots décrire quelques unes des particularités qui se remarquent dans ces accidens.

Quand on soumet à l'analyse des produits d'une facile combustion, comme le sont en général tous les corps qui ne contiennent pas beaucoup de carbone ou d'hydrogène, ces accidens ne se présentent pas. Dans le cas contraire, une partie de la matière se brûle; mais l'autre éprouve une véritable distillation qui donne naissance à des vapeurs huileuses très-riches en charbon et en hydrogène, et douées d'une tension assez forte pour rester mêlées au gaz carbonique, dans tout son trajet au travers du tube. On conçoit que ces vapeurs, ainsi disséminées dans le gaz, en deviennent bien plus difficiles à brûler. Elles sont rarement assez abondantes, quand on prend les précautions que j'ai indiquées, pour donner un produit condensé appréciable. Mais il est certain que, lorsque les tubes sont trop courts et la température trop basse, on obtient assez de ces vapeurs, pour qu'elles produisent quelques gouttelettes oléagineuses dans les parties froides de l'appareil. Il faut rejeter toute analyse entachée d'une telle cause d'erreur. J'en dis autant des expériences qui ont fourni des gaz nuageux; les causes sont les mêmes ; et avec les précautions que j'indique, il ne m'est pas arrivé d'accidens de ce genre, dans plus de deux ou trois expériences sur plusieurs centaines.

Mais si ces combustions très-imparfaites s'évitent sans difficulté, je n'oserais en dire autant de celles qui pèchent encore, quoiqu'à un moindre degré, et qui, sans fournir d'huile ou de vapeurs blanches, donnent des gaz empyreumatiques. Cet accident est très-fréquent dans l'analyse

des corps fortement carbonés ou hydrogénés. Les gaz offrent une saveur d'empyreume facile à apprécier, quelque faible que soit la portion de matière échappée à l'analyse. Aussi, le meilleur moyen de se rendre compte de la marche de la combustion, consiste-t-il à essayer le gaz en l'aspirant. Ce caractère, quand il se présente, doit engager à redoubler de précaution dans la disposition de l'expérience. Mais il faut ajouter que l'erreur qu'il indique est souvent négligeable. Un ou deux milligrammes de substance empyreumatique suffisent bien pour donner une saveur au gaz, mais ne modifient pas sensiblement le résultat de l'analyse. Cependant, il convient de réitérer les essais, jusqu'à ce que toute saveur ait disparu.

2912. Il arrive assez souvent qu'une partie du charbon échappe à la combustion. On évite cet accident pour les corps solides en les mêlant très-intimement avec de l'oxide fin et tendre; mais pour les substances volatiles, on est embarrassé pour trouver un moyen commode et sûr, propre à prévenir cet accident, ou du moins à le faire reconnaître.

Il est des cas où le charbon se voit en poussière noire sur le cuivre réduit, ou sur la paroi du tube; il en est d'autres où on ne l'aperçoit pas. Dans ce dernier cas même, je crois que l'inexactitude de l'analyse peut se reconnaître à un caractère assez facile à constater. Dans les combustions bien faites, le dégagement de gaz cesse, pour ainsi dire, tout d'un coup. Quand il y a dépôt de charbon, ce dégagement continue long-temps, quoique tout le tube soit incandescent, parce que ce charbon se brûle comme par une sorte de cémentation. Il faut toujours se défier d'une analyse qui a offert ce caractère.

L'ulmine possède à un haut degré cette résistance à la combustion. On la retrouve, mais par l'effet d'une décomposition produite par la simple chaleur, dans certaines huiles ou produits analogues, et particulièrement dans les

huiles pesantes, c'est-à-dire peu hydrogénées, quoique très-carbonées. Dans les deux cas, le seul remède que l'on puisse indiquer, consiste à adapter au tube à combustion un petit appareil qui lui fournisse du gaz oxygène, une fois la combustion terminée. Une petite boule, qui renferme du chlorate de potasse fondu, et qu'on adapte à la partie effilée du tube, remplit parfaitement cet objet. On a soin seulement, quand on dispose l'appareil dans ce but, de donner à la pointe un peu plus de force qu'à l'ordinaire, et de la casser régulièrement quand le tube cesse de fournir du gaz par lui-même. Laissant le tube incandescent, et donnant naissance à un courant de gaz oxygène, on achève de brûler le charbon déposé.

Rien n'empêcherait, dans l'analyse d'un corps, comme l'acide ulmique, de placer d'avance le chlorate de potasse au fond du tube; mais, dans l'analyse des produits volatils, on s'exposerait à des détonations fort dangereuses, et j'ai appris par expérience que les soins les plus minutieux, dans la conduite du feu, n'en garantissent pas toujours. Il faut donc éviter cette disposition.

Les détails circonstanciés dans lesquels on vient d'entrer pourraient certainement suffire; mais on trouvera pour plus de facilité, à la fin du chapitre suivant, quelques exemples d'analyse qui serviront à résumer les principes de la méthode.

Nous allons exposer maintenant la marche à suivre pour la détermination de chacun des élémens qui peuvent se rencontrer dans une matière organique.

2913. *Azote.* Il est toujours utile de chercher si une substance organique est azotée; et la même expérience pouvant donner immédiatement la proportion d'azote, il est convenable de faire l'essai de manière à doser ce corps.

Au fond d'un tnbe, en verre vert, on introduit en *a* quelques grammes de carbonate de plomb bien pur et sec. Par dessus, en *b*, on met de l'oxide de cuivre mêlé de tour-

nure. On mélange 2 ou 3 décigram. de la matière à essayer avec dix ou douze grammes d'oxide de cuivre, auquel on rajoute une pincée de planures grillées ; on porte ce mélange en *c*. Par dessus, on met de l'oxide mêlé de planures grillées en *d*, puis du cuivre pur en *e*. On enveloppe de clinquant les portions de tube qui correspondent aux parties *e* et *d*, puis on lie le tube au moyen d'un tuyau en caoutchouc, à la petite pompe *h*, qui porte un tube de verre *i*, de trente pouces de long, plongeant dans une cuvette remplie de mercure. On interpose deux écrans de clinquant *f*, entre le fourneau et le tuyau de caoutchouc.

La pompe est munie de trois robinets; mais un seul sert dans l'expérience ; les autres restent constamment ouverts. Le robinet *r*, celui qui est réellement utile, est d'abord ouvert, et au moyen de la pompe, on fait le vide dans l'appareil. Un curseur en fil de fer, tourné en tire-bouchon, sert à marquer le niveau du mercure. On ferme le robinet *r*, et on abandonne l'appareil à lui-même. Si, au bout d'un quart d'heure, le niveau du mercure dans le tube n'a pas varié, on en conclut que les jointures tiennent, et que l'on peut procéder à l'expérience.

On détourne un peu le tube, et on chauffe une portion du carbonate de plomb, au moyen d'une lampe à l'alcool, jusqu'à ce que l'acide carbonique s'en dégage. Celui-ci chasse les traces d'air laissées par la pompe, et en recevant dans une cloche le mélange gazeux, on peut savoir à peu près la quantité d'acide carbonique produite. Il faut recueillir environ cinquante centim. cube d'acide carbonique pour expulser tout l'air restant. J'en dégage ordinairement 200 ou 300, et quelquefois le double, quand il s'agit, par exemple, de matières très-faiblement azotées, et dans l'analyse desquelles on veut éviter les plus légères causes d'erreur.

Après cette opération, l'appareil peut être considéré

comme étant parfaitement purgé d'air. On procède alors à la décomposition de la matière. On place d'abord sur la cuvette une cloche graduée, contenant 30 ou 40 centimètres cubes d'une dissolution de potasse caustique à 45° de l'aréomètre de Beaumé, dans laquelle le tube à gaz est engagé soigneusement.

On porte au rouge le tube en *e*, puis en *d*, et quand il est bien incandescent, on commence à chauffer le mélange en *c*. Les gaz dégagés arrivent dans la potasse, l'acide carbonique s'absorbe, et le gaz azote se rassemble au sommet. On termine la décomposition, en ayant soin que le dégagement de gaz soit lent et régulier. Quand elle est achevée, on porte quelques charbons près de la portion *b*, puis en *a*. Il arrive quelquefois que des produits volatils sont venus se condenser en *b*, et ce sont en général des produits très-azotés, car on voit alors la proportion d'azote augmenter rapidement dans la cloche. Quand toutes les parties du tube qui renferment de l'oxide de cuivre sont incandescentes, on procède à la décomposition du carbonate de plomb lui-même, et on fait dégager ainsi du gaz carbonique pur, pour balayer l'appareil, pendant dix minutes ou un quart d'heure. Au bout de ce temps, tout l'azote est rassemblé dans la cloche.

On agite la cloche long-temps, pour favoriser l'absorption des dernières traces d'acide carbonique; et quand le volume du gaz paraît constant, on transporte l'éprouvette dans une cloche pleine d'eau, de manière à remplacer le mercure et la potasse, qui s'y trouvent, par de l'eau. On mesure le gaz, et, tenant compte de la vapeur aqueuse, de la température et de la pression, on en calcule le poids.

On peut certainement apprécier le gaz azote par cette méthode, avec une précision suffisante pour les besoins actuels de la chimie organique. On pourrait même dire que le résultat est absolu si, indépendamment des erreurs

possibles dans la mesure du gaz, il ne restait quelque incertitude sur la combustion. L'azote peut former de l'ammoniaque, des oxides d'azote, et il se produit quelquefois des gaz carburés que la potasse n'absorbe pas. Toutes ces erreurs disparaissent si la combustion est lente, et si le tube est fortement chauffé.

Toutefois, on doit avoir soin d'essayer, par les papiers de curcuma et de tournesol, l'eau qui s'est condensée à l'entrée du tube à combustion. On doit aussi s'assurer par l'addition d'un peu d'air, que le gaz azote ne contient pas de deutoxide d'azote. En y ajoutant de l'hydrogène et de l'oxygène et faisant détoner, on obtiendrait de l'acide carbonique, s'il contenait des gaz carburés, et cette épreuve ne doit pas être négligée.

Avec quelque habitude, on obtiendra toujours, par cette méthode, des résultats aussi sûrs dans la détermination du gaz azote, qu'il soit permis de les obtenir dans l'appréciation d'un produit gazeux quelconque. Tout dépend de la combustion.

2914. *Hydrogène.* La détermination de l'hydrogène peut se faire avec une pareille précision, quoique avec un peu plus de difficulté.

Les matières, à cet égard, se partagent en deux classes. L'une renferme celles qui sont fixes et qui ne perdent pas d'eau dans le vide; l'autre contient celles qui sont volatiles, ou qui peuvent perdre de l'eau dans le vide.

A l'égard des premières, la détermination de l'hydrogène est absolue. On dispose le tube à combustion comme on vient de le dire; seulement, si la matière n'est pas azotée, on supprime le carbonate de plomb et le cuivre métallique; et, quand elle est azotée, on supprime de même le carbonate de plomb, mais non pas le cuivre. L'extrémité bouchée du tube est terminée par une pointe épaisse en verre, et longue de deux centimètres.

On adapte le tube à combustion, ainsi préparé, à une

petite pompe, au moyen d'un tube en caoutchouc. On ajuste un bouchon percé à la pointe du tube pour le garantir de fracture, puis on le plonge dans un bain d'eau saturée de sel, contenu dans un tube en fer-blanc *a*, qui est placé sur un fourneau.

On ferme le robinet *p* et on ouvre le robinet *r*; puis, au moyen de la pompe, on fait le vide dans l'appareil. On marque le niveau du mercure à l'aide du curseur *g*, et on ferme le robinet *r*. Quand le bain est à 100° depuis quelques instans, on ouvre le robinet *p*, qui permet la rentrée de l'air. Mais l'air qui rentre passe au travers du tube *d*, qui renferme du chlorure de calcium, et s'y dessèche. Au bout de quelques minutes, on fait de nouveau le vide, et on rend l'air de la même manière. Cette opération, répétée douze ou quinze fois, emporte toute humidité inhérente à l'oxide ou au verre, si surtout on a eu soin d'employer tous les produits secs et chauds.

On sort enfin le tube du bain : on le laisse refroidir en maintenant le robinet *p* ouvert, en sorte qu'il ne rentre que de l'air sec dans le tube.

On défait le tuyau de caoutchouc, et on ajuste immédiatement au tube à combustion le petit appareil *a*, qui renferme du chlorure de calcium, et qui est exactement taré. Ce petit appareil se lie au précédent au moyen d'un excellent bouchon de liége. On entoure le tube de clinquant, on le munit de ses écrans *f*, et on procède à la combustion avec les précautions ordinaires. Celle-ci terminée, et le tube étant encore incandescent, on retire les charbons qui avoisinent la pointe; et quand celle-ci est refroidie, on la casse, et on y adapte, au moyen d'un petit tuyau de caoutchouc, le petit appareil *b*, qui renferme du chlorure de calcium. On aspire doucement par l'extrémité *c* de l'appareil, et on fait passer ainsi de l'air sec au travers du tube. Toute la vapeur aqueuse, qui pourrait y rester encore, se rend ainsi dans le tube *a*, où elle se dépose.

L'eau produite par la combustion existe sous deux formes dans le tube *a*. Une partie est déposée à la surface des fragmens de chlorure, l'autre est à l'état liquide dans le petit tube qui s'engage dans le tube à combustion. Quelquefois même une portion de l'eau s'arrête près du bouchon. Dans ce cas, il faut en approcher quelques charbons, et aspirer long-temps même après que cette eau a disparu complétement. Quand on est sûr que toute l'eau s'est rendue dans le tube taré, on le démonte avec précaution et on le porte sur la balance. L'excès de poids donne le poids de l'eau, et celle-ci indique exactement la proportion d'hydrogène renfermé dans la substance.

Quoique l'expérience ait appris que les bouchons de liége n'offrent aucun inconvénient, on peut avoir à examiner des matières qui exigent une extrême sévérité dans l'appréciation de l'hydrogène. Il faut alors en éviter l'emploi. En pareil cas, on effile le tube après qu'il a reçu le mélange et ses accessoires, et on le dispose comme l'indique la figure.

L'opération s'exécute comme dans le cas précédent; mais quand elle est terminée, on coupe la pointe en *c*, et on pèse d'abord le tube à chlorure avec cette pointe; puis on dégage celle-ci, on la sèche, et on prend le poids. Retranchant ce poids du premier, on a le poids de l'eau sans erreur possible, si la combustion a été bien faite.

2915. Mais quand on a besoin d'analyser des substances volatiles, ou capables de perdre de l'eau dans le vide, la détermination de l'hydrogène n'a plus ce caractère absolu, et son exactitude dépend seulement de la dextérité de l'opérateur. En pareil cas, voici la marche à suivre. On fait rougir les oxides de cuivre qu'on veut employer; on chauffe à 100° le cuivre métallique si on traite une matière azotée. On verse les oxides dans deux capsules métalliques; et dès qu'ils sont ramenés à 100° environ, on s'en sert pour laver le tube et le mortier, et on met à part l'oxide em-

ployé à ces opérations. On met ensuite au fond du tube des oxides chauds, on fait le mélange avec de l'oxide tiède, et par dessus on rajoute des oxides chauds. Le cuivre lui-même est introduit chaud. Puis, sans perdre de temps, on ajuste le tube à chlorure. On met l'enveloppe de clinquant, et on procède à la combustion.

Avec un peu d'exercice, on arrivera toujours à des résultats exacts par ce moyen : c'est celui dont je me sers généralement. Je réserve l'emploi du vide, même dans l'analyse des matières qui peuvent le supporter, pour les cas très-rares où les matières sont hygrométriques. Je m'y suis décidé par de nombreux essais comparatifs, qui m'ont prouvé qu'on obtient des résultats semblables, avec les deux méthodes, pour la même substance.

Quand il s'agit, enfin, de l'analyse d'une manière très-volatile, il faut placer l'oxide qui doit l'entourer dans une cloche, à côté d'une capsule qui contient de l'acide sulfurique concentré, et l'y laisser jusqu'à son parfait refroidissement.

On verra plus loin que la détermination de l'eau et celle du carbone peuvent se faire simultanément, ce qui abrége beaucoup les recherches, sans nuire à leur précision.

2916. *Carbone.* On connaît deux procédés pour le dosage du carbone. Dans le premier, on détermine le volume du gaz carbonique ; dans le second, on absorbe le gaz par la potasse, et on le pèse. Cette dernière méthode mérite la préférence.

Pour mesurer exactement l'acide carbonique formé, il faut une multitude de précautions qui ont été généralement négligées. Elles ont peu d'intérêt, en effet, quand on fait l'analyse de substances d'une composition simple ; car alors de légères erreurs ne peuvent modifier les formules ; mais quand il entre un grand nombre d'atomes de charbon dans le composé, les erreurs les plus légères mo-

difient les formules, et jettent de la confusion dans les résultats.

L'apppareil se compose du tube à combustion *a*, disposé comme à l'ordinaire; d'un tube en verre *b*, qui conduit le gaz au sommet d'une cloche graduée *c*; d'une éprouvette à pied *dd*, qui est remplie de mercure, et d'un vase en terre *ee*, qui est rempli d'eau. Le fourneau et le gazomètre sont séparés par deux écrans *ff*, qui sont en carton ou en toile.

Avant de lier les deux tubes, on descend la cloche jusqu'à ce qu'elle soit remplie de mercure à 8 ou 10 centim. cubes près. On lie le tube de caoutchouc, puis on établit exactement le niveau dans la cloche et le bain extérieur. On mesure l'air qui reste dans la cloche, en ayant soin de prendre la température de l'air; puis on procède à la combustion comme à l'ordinaire, en ménageant le feu, afin que le tube ne soit ni déformé ni soudé au clinquant, ce qui ne lui permettrait pas de refroidir sans casser. Si on peut éviter le clinquant, il vaut mieux n'en pas mettre. A mesure que la combustion marche, on élève la cloche pour éviter toute pression inutile qui tendrait à déformer le tube. Quand elle est terminée, on retire le feu. Au bout d'un quart d'heure, le tube est suffisamment refroidi pour qu'on puisse le plonger dans l'eau. Il reprend bientôt sa température initiale, et alors on mesure le gaz obtenu. En retranchant du volume total celui de l'air qu'on avait laissé dans la cloche, on a le volume net du gaz carbonique humide, à une pression et à une température connues. Le calcul fait connaître la dose exacte de carbone qu'il représente.

2917. Une précision parfaite ne peut s'obtenir, dans cette évaluation, qu'à l'aide des précautions suivantes :

1° Il faut mesurer le gaz peu de temps après que la combustion est terminée. Au bout de douze heures, par exemple, on aurait déjà un déficit. Si on attendait vingt-

quatre heures, la perte serait très-forte, et, en huit jours, tout l'acide carbonique aurait disparu. C'est que l'oxide de cuivre se combine peu à peu à l'acide carbonique. Il faut donc mesurer le gaz avant que son action puisse avoir un effet appréciable.

2° Il convient d'éloigner le gazomètre du fourneau, de l'abriter par des écrans, de l'entourer d'eau, parce que la température du mercure s'élève beaucoup, si on néglige ces précautions. Avant qu'il soit refroidi, si on l'abandonne à lui-même, l'oxide de cuivre aura réagi, et l'analyse deviendra inexacte. Par le même motif, on ramène promptement le tube à sa température primitive, en le plongeant dans de l'eau qui possède elle-même cette température.

3° Il faut rajouter du mercure dans la cloche gazométrique, au moment de la seconde mesure, de manière que son niveau soit le même que dans la première, sans quoi, une portion du tube qui conduit le gaz étant à découvert accroîtrait, de son propre volume, le volume apparent du gaz carbonique.

4° On doit enfin s'arranger de façon à obtenir au moins 150 ou 200 cent. cubes de gaz carbonique, si la matière possède un faible poids atomique, et aller jusqu'à 500 ou 600 cent. cubes, quand le poids atomique de la substance s'élève à 3000 ou 4000, car alors sa formule peut être fort compliquée.

Cette nécessité paraîtra d'autant plus impérieuse, que l'on doit avoir toujours une légère erreur dans ce procédé, par l'absorption que le cuivre réduit ou la matière elle-même font subir à une portion de l'oxigène de l'air. Les résultats tendent donc à être faibles en carbone, et si l'on s'en est rarement aperçu, c'est qu'on a pris trop peu d'attention à prévenir toute élévation de température dans le verre des cloches ou dans le mercure. Cette erreur, due à l'absorption d'un peu d'oxygène, étant constante, on

en diminuera d'autant plus l'effet, que l'on aura soin de former de plus fortes quantités d'acide carbonique.

5° Il est enfin indispensable d'employer des cloches graduées, étroites, et de les maintenir dans une situation verticale exacte, en les fixant à une tige en fer qui peut monter ou descendre à volonté.

2918. Toutes ces précautions prises, l'analyse est exacte et facile; mais, comparaison faite, il vaut mieux peser l'acide carbonique par deux motifs très-puissans.

1° Parce que la balance répond mieux d'un milligramme que la mesure d'un centimètre cube.

2° Parce que le tube étant sacrifié, quand on pèse l'acide, rien n'empêche d'élever la température autant que l'exige une bonne combustion. Ce dernier motif paraîtra tellement puissant à toute personne exercée à ce genre d'analyse, qu'elle y verra la cause principale de la préférence donnée aujourd'hui par tous les chimistes à la méthode des pesées. Toutes les analyses en deviennent faciles et sûres, la combustion pouvant toujours s'opérer avec rigueur, quelle que soit la substance qu'on examine.

Parmi les dispositions qui permettent de peser le gaz carbonique, il en est une qui mérite la préférence à tous égards, c'est celle qui repose sur l'emploi de l'ingénieux appareil d'absorption de M. Liebig. Voici comme on dispose l'expérience.

Le tube à combustion *a* est préparé, comme on l'a déjà vu plus haut. On y ajuste, au moyen d'un bouchon en liége de la meilleure qualité, le tube à chlorure de calcium, *b*. A celui-ci s'adapte l'appareil condenseur de M. Liebig, *c*. Cet appareil consiste en un tube qui porte cinq renflemens, comme l'indique la figure.

On met dans le condenseur de la potasse caustique en dissolution concentrée à 40 ou 45° de l'aréomètre de Beaumé. Il faut en mettre assez pour que les gaz, en passant dans les boules horizontales, soient toujours forcés de

déplacer le liquide pour aller de la première à la seconde, et de la seconde à la troisième. En sortant de celle-ci, ils sont encore obligés de soulever et de traverser une colonne de liquide avant d'arriver dans la dernière boule, ce qui ne se peut faire sans quelques oscillations qui terminent le lavage du gaz. Une inclinaison plus ou moins forte est toujours nécessaire pour favoriser le jeu de cet appareil ; on la donne en descendant plus ou moins le crochet *m*, ce qui oblige la branche *o* à descendre. Quant à la branche *n*, elle est fixe, et n'a d'autre jeu que celui qui lui est laissé par la flexibilité du tuyau de caoutchouc, qui sert à la réunir au tube renfermant le chlorure de calcium.

L'appareil ainsi disposé, on procède à la combustion comme à l'ordinaire, l'eau se condense dans le chlorure, et l'acide carbonique dans la potasse; en sorte que l'azote seul s'échappe, si la matière est azotée. Quand la combustion est terminée, le dégagement s'arrête, et la potasse prend un mouvement ascensionnel vers la boule *p*, qui était jusque-là restée vide. On casse la pointe du tube à combustion, et on commence de suite à aspirer doucement par le tube *r*. En même temps, un aide ajuste le tube *o*, garni de chlorure de calcium, sur la pointe qu'on vient de casser, afin que l'air aspiré soit sec et ne porte aucune humidité accidentelle dans l'appareil.

On peut négliger cette dernière précaution; mais alors il faudra regarder l'hydrogène comme étant dosé un peu haut. L'air qu'on emploie à balayer l'appareil, soit de vapeur aqueuse, soit d'acide carbonique, y porte de 8 à 15 milligrammes d'eau, quand il n'a point été desséché. Dans la plupart des analyses, cette cause d'erreur peut être négligée; mais il en est qui seraient tout à fait fautives si on n'y avait égard.

L'appareil de M. Liebig simplifie tellement l'analyse organique, et donne des résultats tellement précis, qu'on

peut le regarder comme une des acquisitions les plus précieuses qu'ait faites depuis long-temps la chimie analytique.

2919. On peut admettre comme certain que l'acide carbonique est exactement absorbé par la potasse, même quand on analyse les substances les plus azotées. M. Liebig s'en est assuré directement, et l'expérience de chaque jour confirme ce résultat essentiel. Ainsi, bien que l'acide carbonique arrive dans le condenseur mêlé de beaucoup d'air au commencement ou à la fin des opérations, il y a toute certitude que son absorption est complète.

Cependant, on ne doit pas négliger, quand on fait l'analyse d'une matière azotée, de maintenir le dégagement de gaz un peu lent, pour favoriser cette absorption. Quand la matière est dépourvue d'azote, le gaz carbonique est si bien absorbé, qu'en général les bulles disparaissent toutes dans la première boule, sans que rien arrive même dans la seconde, une fois que l'air de l'appareil a été expulsé. Mais, par le motif déjà énoncé, il convient de rendre la combustion lente, au commencement de l'expérience, et d'aspirer l'air très-lentement à la fin.

Le condenseur et le tube à chlorure ayant été tarés avant l'expérience, l'excès de poids qu'ils présentent après, donne le poids de l'acide carbonique et celui de l'eau.

2920. Les bouchons de liége bien choisis ne laissent perdre aucune portion du gaz; mais il arrive quelquefois qu'on y remarque quelques légers défauts qui jetteraient du doute sur le résultat de l'analyse, et comme il y a une assez forte pression à vaincre, on ne saurait porter trop de scrupule à cet égard. Pour se mettre à l'abri de toute erreur, il est bon de frotter la surface du bouchon avec du caoutchouc fondu. Au moyen de cette précaution, le bouchon résiste, même quand il offrirait quelques légers défauts de texture. Le caoutchouc supporte d'ailleurs une température assez élevée pour volatiliser l'eau qui avoi-

sine le bouchon, sans rien dégager, ce qui est indispensable. Quand on l'emploie, il faut observer que le bouchon en devient tellement glissant que si le condenseur était suspendu de manière à exercer une traction sur le bouchon, celui-ci sortirait infailliblement du tube pendant la durée de l'expérience. Il faut donc fixer le bouchon au tube, au moyen de quelques tours de fil de cuivre.

2921. Tous ces procédés étant bien compris, il nous reste encore à faire connaître la dose de matière qu'il convient d'employer dans les diverses expériences. Cette dose varie nécessairement; car certaines matières ont une formule si simple, qu'elle se décèle par l'analyse la plus grossière, tandis que d'autres offrent des formules si compliquées, que les analyses les plus attentives laissent encore des doutes légitimes, et permettent plus d'une interprétation.

Pour avoir des résultats assurés dans toute analyse organique, il convient de brûler une quantité de matière capable de produire, au moins :

30 à 40 centim. cub. de gaz azote.

150 ou 400 centim. cub. d'acide carbonique, si on le dose au volume.

0,$^{gr.}$500 à 1,500 d'acide carbonique, si on le pèse.

0,100 à 0,200 d'eau.

Ainsi, les quantités à employer varieront d'une matière à l'autre et même pour la même matière, selon la nature de l'élément que l'on veut doser.

On ne saurait trop recommander d'augmenter les quantités de matière à analyser, et de les porter jusqu'au point de fournir un ou deux grammes d'acide carbonique, par exemple, quand il s'agit de produits comme les acides gras ou des corps analogues, dont les formules sont telles que le nombre des atomes de carbone ou d'hydrogène peut varier, par le seul effet des erreurs d'observation qui se présentent dans les analyses ordinaires. Quand on est muni de bonnes balances, on aime mieux augmenter le

soin que l'analyse exige, sans élever le poids de la matière, au-delà de 0,300 ou 0,400, afin de rendre la complète combustion plus facile.

Du reste, la meilleure manière de vérifier une analyse, consiste à faire trois expériences, dans les mêmes conditions, mais en brûlant des quantités croissantes de matières, comme 0,200, 0,400, 0,600. On découvre ainsi des erreurs constantes dues à la méthode qui ne s'apercevraient jamais, si on brûlait toujours la même dose.

On trouvera, du reste, dans le chapitre suivant, les considérations d'après lesquelles on doit se diriger dans la discussion des résultats que fournit l'analyse élémentaire.

CHAPITRE II.

DÉTERMINATION *du nombre d'atomes qu'une matière organique renferme.*

2922. On a vu dans le chapitre précédent, comment s'exécute l'analyse élémentaire d'une substance organique quelconque, et comment par suite on en déduit le rapport des atomes, entre chacun de ses principes. Mais, prise isolément, cette analyse ne suffit pas pour faire connaître le nombre de ces atomes, et par conséquent pour ramener avec certitude, le rapport approximatif que l'on a trouvé, à sa véritable valeur.

Il faut encore connaître le poids atomique de la matière, soit qu'on le tire de l'analyse d'une de ses combinaisons, de la densité de sa vapeur, ou de l'examen attentif de ses réactions.

On peut diviser, à cet égard, les matières organiques en

acides, bases, corps volatils et corps neutres fixes. Ces quatre classes de produits exigent l'application de diverses méthodes que nous allons étudier successivement.

En même temps, on fera connaître les procédés qui permettent de dégager l'eau que ces substances peuvent perdre sans s'altérer; car cette eau troublerait tous les résultats, et donne au contraire, quand elle est exactement déterminée, un moyen de plus pour arriver à la connaissance de la vérité.

2923. Dans les acides, on observe des propriétés fort diverses relativement à l'eau. Toutefois, on peut dire que les acides organiques en renferment généralement. Les uns contiennent de l'eau de cristallisation qu'ils peuvent perdre à une température de 100 ou de 120°; les autres n'en contiennent pas. Presque tous renferment, en outre, de l'eau combinée, qui résiste entièrement aux procédés de dessiccation ordinaires. Pour obtenir ces acides à l'état sec, il faut les convertir en sels; car alors la base, en saturant l'acide, lui fait perdre la propriété de retenir l'eau, et s'il est bien choisi, le sel lui-même ne retient pas d'eau combinée.

Il est tellement essentiel de pouvoir soumettre avec quelque certitude le véritable acide sec à l'analyse, que l'on a dû rechercher avec beaucoup de soin quelles sont les bases qui ont le plus de tendance à former des sels anhydres. L'oxide d'argent et l'oxide de plomb sont essentiellement dans ce cas. On a donc choisi de préférence ces deux oxides dans toutes les analyses faites avec soin, pour établir la nature réelle des acides secs.

On peut mettre en usage plusieurs méthodes, que nous allons décrire successivement.

La première consiste à soumettre un poids déterminé de l'acide à l'action d'un excès d'oxide de plomb. On chauffe le mélange avec de l'eau, jusqu'à ce que l'acide soit exactement neutralisé; puis on dessèche le tout au

bain-marie, jusqu'à ce que le poids de la masse ne varie plus. On connaissait le poids de l'oxide de plomb et celui de l'acide; la perte indique le poids de l'eau que l'acide renfermait. Cette épreuve réussit toujours, quand on a soin de prendre de l'oxide de plomb très-fin, bien exempt à la fois de minium et de carbonate. On met dans un matras de verre à col court, dix ou douze grammes d'oxide avec un bout de fil de platine destiné à servir d'agitateur. On pèse le tout et on ajoute, alors, un ou deux grammes d'acide pesé lui-même avec soin. On met de l'eau dans le matras de manière à former une bouillie liquide, et on le place dans un bain d'eau bouillante, en ayant soin d'agiter la matière de temps à autre, pour déterminer la combinaison. Quand la liqueur est exactement neutre, on fait évaporer l'eau, en plaçant le matras dans un petit bain de sable, chauffé au point de faire bouillir l'eau qu'il renferme. En agitant sans cesse, et tenant le matras incliné à 45°, on évite les soubresauts, ou du moins, s'il s'en produit, ils ne peuvent projeter aucune portion de la matière hors du matras. Quand celle-ci paraît sèche, on met le matras sur la balance, et on détermine la perte qu'il a éprouvée. On le place de nouveau dans un bain d'eau bouillante, on agite encore pendant quelque temps, et on pèse. Si la perte demeure constante, on peut regarder l'expérience comme étant terminée.

Cet essai, en faisant connaître la proportion d'eau que l'acide perd, peut donner le moyen de rectifier son analyse, et de calculer celle de l'acide anhydre, d'après celle de l'acide hydraté. Mais il laisse encore quelque incertitude; car la quantité d'eau qu'un acide peut perdre ainsi varie avec l'état de l'acide, et l'on ne sait pas toujours d'avance quel est le nombre d'atomes que cette quantité doit représenter.

Toutefois, lorsqu'un acide n'est pas naturellement anhydre, on trouve, en général, qu'il retient un atome d'eau,

après avoir été desséché à 100 ou à 120°, et que cet atome d'eau se dégage par sa combinaison avec l'oxide de plomb.

Il est donc préférable de former un sel de plomb pur, de le dessécher exactement, de déterminer avec précision les proportions de base et d'acide qu'il renferme, et d'en faire ensuite l'analyse, comme celle d'une substance organique quelconque. La première de ces épreuves, en donnant le rapport d'après lequel se combinent l'acide et la base, sert à faire connaître le poids atomique de l'acide, ou tout au moins un multiple, ou bien un sous-multiple de ce poids. La seconde indique la nature et la proportion des élémens de l'acide anhydre. Quand les deux épreuves sont bien faites, on trouve des nombres tels que les atomes élémentaires, étant représentés par des nombres entiers, leur somme est égale au poids atomique de l'acide, en même temps que leurs rapports se confondent avec ceux que l'analyse de l'acide lui-même indique. Quand une analyse satisfait à cette double condition, elle présente bien plus de garanties d'exactitude que si l'on s'en était tenu à l'analyse élémentaire seule, et l'on trouve dans la détermination du poids de l'atome, une critique propre à guider dans les recherches des diverses causes d'erreur qui n'échappent que trop souvent aux yeux les plus attentifs.

2924. La préparation du sel de plomb destiné à l'analyse, n'est pas sans difficulté, il faut de grandes précautions pour l'obtenir pur et constant. Voici la méthode la plus générale à employer, sauf quelques cas particuliers sur lesquels on reviendra plus bas.

On forme d'abord avec l'acide qu'il s'agit d'analyser, un sel de soude ou de potasse parfaitement neutre, en ayant soin de vérifier l'absence d'acide sulfurique ou hydrochlorique dans les matières employées. On dissout, d'un autre côté, du nitrate de plomb cristallisé, dans de l'eau tiède. On filtre les deux liqueurs, et on place dans une capsule la dissolution de sel organique. On agite celle-ci sans

cesse avec une baguette, tandis qu'on y verse, goutte à goutte, le nitrate de plomb. La double décomposition s'effectue, et le précipité se forme ordinairement tout de suite. Quand on a lieu de croire que la précipitation est près de son terme, on s'arrête, car il est essentiel de laisser une portion du sel organique en dissolution. On abandonne le mélange à lui-même pendant quelques heures, on décante ensuite la liqueur claire, on recueille le précipité sur un filtre, et on le lave avec soin tant que les eaux de lavage laissent à l'évaporation un résidu sensible.

En général, cette méthode procure un sel neutre de plomb à l'état d'hydrate, mais qui, séché à 100 ou à 120°, perd son eau tout entière. Quelquefois, ce sel peut être préparé plus promptement et dans un état qui se prête mieux aux lavages. Il faut, pour cela, qu'il puisse résister à l'action de l'eau bouillante. Alors, on porte à l'ébullition la dissolution de sel organique, on y verse le nitrate de plomb avec les précautions déjà indiquées, et l'on obtient de suite un sel de plomb anhydre dans un état dense, grenu et sablonneux, qui le rend plus facile à laver que le sel hydraté qui est toujours volumineux, et qui forme souvent une espèce de gelée peu pénétrable à l'eau des lavages.

2925. En indiquant qu'il est des sels de plomb que l'eau décompose quand elle est bouillante, on a fait voir le point précis de la difficulté dans la préparation de ces sortes de sels. En effet, il est des sels organiques à base de plomb, que les lavages résolvent en sels acides et en sous-sels. Tantôt, cet effet s'opère déjà à froid; tantôt, il exige que l'eau soit bouillante; tantôt enfin, il n'est pas sensible, même dans cette dernière circonstance.

On s'aperçoit aisément que le sel de plomb obtenu est soumis à quelque influence décomposante de cette nature, quand les lavages, quoique prolongés au-delà du terme

ordinaire, donnent une eau qui renferme toujours de l'acide libre, ou des traces de sels plombeux, et quand, surtout, l'analyse des précipités ne donne pas des résultats constans dans des analyses faites sur des précipités préparés séparément. Il ne faut donc jamais se fier à une seule analyse, ou à des analyses faites sur le même sel de plomb ; bien au contraire, il faut préparer séparément plusieurs portions du sel, les laver et les analyser à part, pour en confronter les résultats. Quand le sel est altérable, on obtient les nombres les plus discordans.

Il est facile de voir, d'après ce qui précède, que pour les sels que l'eau froide même peut décomposer, on doit, quand leur nature le permet, recourir à l'alcool comme véhicule. On peut produire ainsi des sels neutres, dans des circonstances qui ne permettent pas l'emploi de l'eau.

Quelques chimistes préfèrent l'acétate de plomb au nitrate. D'autres, mettent l'acide organique en contact avec une dissolution d'acétate de plomb tribasique. Ces méthodes peuvent être bonnes pour des cas déterminés. C'est à des essais préalables à fixer la nature des réactifs qui conviennent à chaque acide en particulier.

2926. Il est des cas peu nombreux, où l'acide forme avec le protoxide de plomb un sel neutre soluble. La préparation n'offre alors aucune difficulté, et généralement, le sel perd, à l'aide d'une dessiccation à 120°, toute l'eau qu'il peut contenir.

On favorise singulièrement la dessiccation de ces sels en les exposant, dans le vide, à côté d'une capsule qui renferme de l'acide sulfurique concentré. Quand on met le sel de plomb dans un tube plongeant dans un bain de sable chauffé à 120°, et qu'on place le tout dans le vide, la dessiccation est toujours aussi complète qu'elle puisse l'être, au bout de quelques heures. Si le sel retient de l'eau, on peut admettre qu'il ne la perdra par aucun moyen.

On peut suppléer à l'effet du vide, par celui d'un

courant d'air sec. Les figures montrent les dispositions les plus simples que l'on puisse donner à l'appareil dans le cas, très-fréquent, où il s'agit de dessécher une matière organique destinée à l'analyse.

Ces appareils n'exigent, pour ainsi dire, aucune explication. On voit que l'écoulement déterminé par le robinet ou par le siphon *a*, fait passer de l'air au travers du tube *b* qui renferme la substance et qui est placé dans un bain-marie chauffé à 100, 120 et même 150°: l'air arrive sec, ayant traversé le tube *c*, qui contient du chlorure de calcium.

2927. Quand le sel de plomb est sec, on en pèse rapidement un ou deux grammes pour en faire l'analyse. Il arrive souvent que ces sortes de produits absorbent de l'humidité pendant la pesée. Il faut donc, par une pesée rapide, se tenir en garde contre cette cause d'erreur. On pèse ordinairement le sel dans la capsule même où doit s'opérer sa décomposition.

Celle-ci peut s'opérer de plusieurs manières avec des résultats également exacts. La méthode de M. Berzélius consiste à placer la matière dans un verre de montre que l'on chauffe doucement au moyen d'une lampe à alcool. Le sel organique prend feu quand il est parvenu à une certaine température et continue, dans la plupart des cas, à brûler comme de l'amadou, en sorte qu'on peut retirer la lampe, dès que l'ignition se manifeste sur un point. Par ce moyen, elle s'effectue avec lenteur et sans projection. Si on laissait agir à la fois la lampe et l'ignition propre du corps, la combustion serait trop vive, et une portion du résidu serait projetée. Quand la combustion est terminée, le résidu se compose d'oxide de plomb, et de plomb métallique. Il faut le peser, puis l'arroser d'acide acétique pur qui dissout l'oxide de plomb. On lave par décantation, et on sèche le plomb qui reste. En calculant la quantité d'oxide qu'il représente et la réunissant à celle que l'acide acétique a dissoute, on obtient le poids exact de l'oxide de

plomb et, par la perte que la matière a éprouvée, celui de l'acide organique.

On peut aussi convertir l'oxide de plomb en sulfate, et pour cela, il faut peser le sel de plomb dans une capsule mince en platine. On l'arrose d'alcool auquel on ajoute un peu plus d'acide sulfurique qu'il n'en faut pour décomposer le sel. On enflamme l'alcool et on le laisse brûler jusqu'au bout; la chaleur qui se produit détermine la décomposition du sel, et presque toujours la combustion de l'acide lui-même. Au moyen d'un chalumeau, on projete la flamme d'une lampe à alcool dans la capsule, pour terminer la décomposition, ou pour évaporer l'excès d'acide sulfurique. En procédant avec précaution, la masse est bientôt assez sèche pour qu'on puisse chauffer la capsule par dessous, sans risque de projection de la substance. Si le sulfate restant n'est pas blanc, on recommence l'opération, et on a alors pour résidu un sulfate très-blanc et très-pur que l'on pèse. Quand l'acide est volatil, il n'est besoin d'alcool qu'autant qu'il en faut pour mouiller la substance, et rendre ainsi la matière facile à atteindre, par l'acide sulfurique, dans toutes ses parties.

Par l'une ou l'autre de ces expériences, on connaît donc le rapport dans lequel l'acide et l'oxide de plomb sont combinés, et, par une proportion, on en déduit la quantité d'acide qui correspond à un atome de protoxide de plomb. Cette quantité représente le poids atomique de l'acide, ou du moins, un multiple ou un sous-multiple de ce poids.

Connaissant la proportion de matière organique qui entre dans le sel de plomb, on peut procéder à l'analyse de celui-ci au moyen de l'oxide de cuivre, comme s'il s'agissait d'une substance organique quelconque. L'oxide de plomb n'éprouve aucun changement dans cette analyse, et doit être regardé comme une matière étrangère inerte, dont l'effet se bornerait à diminuer le poids de la substance analysée.

Connaissant la proportion des élémens qui constituent l'acide organique, on cherche le nombre d'atomes que chacun d'eux représente. On prend ensuite la somme des poids de ces atomes réunis, et l'on trouve, si les opérations sont bien faites, qu'elle est égale au poids atomique déjà déterminé, ou en rapport simple avec lui.

Quelques exemples développés plus loin donneront une idée précise de l'application de ces méthodes, qui s'appliquent, non seulement, à tous les acides, mais aussi, d'après les expériences nombreuses de M. Berzélius, à une foule de substances organiques, qui, possédant d'ailleurs tous les caractères des corps neutres, ont néanmoins la faculté de s'unir en proportions déterminées avec l'oxide de plomb. Le sucre, la gomme et beaucoup d'autres corps sont dans ce cas.

2928. Lorsqu'on trouve que l'acide desséché et l'acide existant dans le sel de plomb possèdent la même composition, il y a toujours lieu de craindre que le sel lui-même n'ait retenu de l'eau. Il faut procéder alors à la préparation et à l'analyse du sel d'argent.

Quand celui-ci est insoluble, on l'obtient facilement en versant, goutte à goutte, une dissolution de nitrate d'argent neutre, dans une dissolution bien neutre, aussi, du sel organique à base de potasse ou de soude. Le sel lavé et séché peut être soumis à l'analyse.

Quand le sel d'argent est soluble, on l'obtient en agissant directement sur l'oxide d'argent, ou le carbonate d'argent hydratés. Souvent même, il suffit de verser dans une dissolution de nitrate d'argent neutre et un peu concentrée, une dissolution concentrée aussi de l'acide organique, saturé par une base alcaline. Au bout de quelque temps, le sel organique cristallise et peut être séparé par décantation, puis desséché sur des papiers sans colle.

Quand le sel d'argent est formé par un acide volatil, il serait dangereux de le sécher à chaud. Mais on parvient

aisément à le priver d'eau, par l'exposition au vide sec, ou même en le laissant quelques jours dans une cloche, à côté d'une capsule qui contient de l'acide sulfurique concentré.

Le sel d'argent étant sec, on l'analyse très-facilement, par la simple décomposition, au moyen du feu. Le résidu est de l'argent métallique. Cette analyse se fait dans un petit creuset, en porcelaine, taré d'avance. On y pèse le sel, on chauffe le creuset peu à peu, et quand l'acide est brûlé, on porte la température au rouge, pour détruire quelques traces de charbon. La perte éprouvée donne le poids de l'acide et celui de l'oxigène de la base. Comme on connaît le poids de l'argent, on en déduit celui de l'oxigène auquel il était uni; le reste représente l'acide.

Enfin, on procède à l'analyse élémentaire du sel d'argent, comme on l'a fait pour le sel de plomb, et on compare les résultats des deux expériences.

2929. Il est possible, à la rigueur, qu'un acide retienne de l'eau, même quand il est combiné avec l'oxide d'argent, et dans ce cas, il ne reste plus que deux méthodes pour arriver à la connaissance de sa véritable nature.

On sait que les éthers formés par les acides organiques renferment un atome d'eau seulement. On sait aussi, qu'il en est de même des sels neutres desséchés que ces acides produisent avec l'ammoniaque.

Il n'est pas toujours facile d'éthériser ces sortes d'acides; mais quand on le peut, il ne faut pas négliger de recourir à ce genre de contrôle. L'analyse de l'éther se fait comme celle d'une matière organique quelconque, et sa formule doit se représenter par

$$A + H^8 C^8, H^2 O,$$

A, étant la formule de l'acide supposé sec.

Quand on ne peut pas obtenir un éther, il faut recourir à l'examen du sel ammoniacal, ce qui n'est pas toujours

aisé ; car beaucoup de ces composés passent très-facilement à l'état de bi-sels, et ne cristallisent même que sous cette forme.

Un travail général, bien fait, sur les sels ammoniacaux formés par les acides organiques, serait une des choses les plus utiles que l'on pût exécuter pour l'avancement de la chimie organique.

En attendant que l'on connaisse les lois qui régissent les combinaisons diverses de ces acides relativement à l'ammoniaque, il faut s'attacher à produire des sels neutres, les dessécher dans le vide, s'assurer qu'ils ont conservé leur neutralité, et en faire l'analyse comme celle d'une matière azotée quelconque.

Par le calcul, on reconnaît ensuite quel est le rapport de l'acide, de la base et de l'eau. Jusqu'à présent, tout porte à croire que dans les sels ammoniacaux, neutres et secs, il reste toujours un atome d'eau à l'état d'eau, et par conséquent, étrangère à la composition de l'acide, ce qui permet de reconnaître la nature de l'acide sec.

2930. On peut tirer parti de l'analyse des sels ammoniacaux pour fixer rapidement le poids atomique d'un acide. Supposons, en effet, que l'on ait analysé cet acide libre, et qu'on brûle ensuite une quantité convenable de son sel neutre ammoniacal, dans un tube, avec l'oxide de cuivre, après avoir purgé le tube d'air. En recueillant tout le gaz qui provient de cette combustion, et déterminant le rapport de l'acide carbonique à l'azote dans ce gaz, on pourra calculer le poids atomique de l'acide.

En effet, deux volumes d'azote correspondent à une quantité d'acide carbonique, qui sera toujours exactement égale au nombre d'atomes de carbone existant dans l'atome de l'acide.

Ainsi, trouvant que l'azote est à l'acide carbonique dans le rapport de 1 : 4, on en conclura, si le sel est neutre, que l'acide renferme 8 atomes de carbone.

Ceci posé, l'analyse élémentaire de l'acide permettra de calculer les atomes d'hydrogène et d'oxigène qui correspondent à 8 atomes de carbone, et le tout formera l'atome de l'acide analysé. Mais cet acide pourra être uni à de l'eau, que cette expérience n'apprend pas à connaître. Il faudra donc recourir, si le cas arrive, aux méthodes précédemment indiquées.

2931. Quand la matière qu'il s'agit d'analyser joue le rôle de base, on procède d'une manière analogue ; mais alors on déduit le poids atomique de l'une des combinaisons qu'elle forme avec un acide.

On peut employer divers procédés. Le plus simple consiste à peser une certaine quantité de la base, préalablement desséchée à 120°, à la dissoudre dans l'alcool, à étendre d'eau la dissolution pour obtenir la base très-divisée, à faire bouillir le mélange pour expulser l'alcool, puis, enfin, à saturer très-exactement la base par l'acide sulfurique. En décomposant ensuite ce sel neutre par le chlorure de barium, on obtient du sulfate de baryte, d'où l'on déduit le poids de l'acide sulfurique nécessaire pour saturer un poids donné de base anhydre.

On peut encore prendre le sulfate cristallisé, et déterminer, en opérant sur quatre ou cinq grammes, la quantité de sulfate de baryte qu'il peut fournir en le traitant par le chlorure de barium. Pour savoir combien il renferme de la base organique, on l'analyse ensuite au moyen de l'oxide de cuivre. Il est nécessaire, en pareil cas, de placer après le tube à chlorure de calcium, un tube renfermant du borax mêlé de peroxide de plomb, afin d'arrêter quelque peu d'acide sulfureux, qui viendrait augmenter le poids de l'acide carbonique absorbé par l'appareil à potasse. Le carbone ainsi déterminé, servira à calculer la base elle-même, en sorte que si l'acide et la base réunis ne représentent pas la totalité du sulfate, on aura par la perte, le poids de l'eau de cristallisation du sel,

qu'il est quelquefois impossible d'extraire en entier par les moyens de dessiccation ordinaires.

Ces méthodes, applicables aux alcalis végétaux, peuvent être contrôlées par un procédé très-simple, dû à M. Liebig. Il consiste à combiner la base sèche à l'acide hydro chlorique sec, et à déterminer l'excès de poids qu'elle prend par la combinaison. L'appareil se compose d'un ballon qui fournit l'acide hydrochlorique, d'un long tube renfermant du chlorure de calcium fondu où le gaz se dessèche, d'une boule contenant la base desséchée et pesée, et enfin, d'un petit tube contenant du chlorure de calcium.

On fait dégager l'acide hydrochlorique pendant une heure, en ayant soin de secouer la boule, de temps en temps, pour changer les surfaces, et de la chauffer à 100 , pour favoriser la combinaison. Au bout de ce temps, on supprime la source d'acide hydrochlorique, et on souffle de l'air à sa place, en le faisant passer au travers du long tube qui contient le chlorure de calcium. Quand tout l'acide hydrochlorique gazeux est expulsé, on isole la boule et on la pèse.

Le sel formé, dissous dans l'eau, doit être neutre; décomposé par le nitrate d'argent, il doit fournir une quantité de chlorure d'argent correspondante à l'excès de poids que la boule a acquis. Cette vérification ne doit pas être négligée.

2932. Il y a des corps qui sont trop volatils, quoique susceptibles de s'unir aux acides, pour qu'on puisse les éprouver de la sorte. Je citerai le camphre comme exemple.

Alors, on pèse une quantité convenable de ce corps, un gramme, par exemple, et on la porte sur le mercure dans une éprouvette graduée. On fait passer dans celle-ci une mesure connue d'acide hydrochlorique sec, et on ajoute de nouvelles portions de gaz jusqu'à ce que, le niveau du mercure étant le même dans la cloche et hors de la cloche, l'absorption ait complétement cessé. On mesure

le gaz restant, et, le retranchant de celui qu'on a introduit, on connaît le volume, et par suite le poids des gaz combinés.

En général, les combinaisons de ce genre sont faibles; elles se détruisent à l'air, elles ne résistent pas à une diminution de pression; enfin, elles peuvent sans doute, dans certains cas, dissoudre du gaz hydrochlorique. Il ne faut donc pas accorder une confiance trop grande à de tels résultats; mais, à défaut de meilleurs, on fera bien de s'en servir pour chercher les poids atomiques de corps qui ne se prêtent pas à des combinaisons plus stables.

2933. S'il s'agit enfin de corps neutres, incapables de former des composés avec d'autres corps, on doit les partager en trois classes. Les uns sont volatils, et permettent de chercher leur poids atomique par la densité de leur vapeur; les autres sont fixes, mais proviennent de corps d'un poids atomique connu par une réaction très-simple, ou se transforment, par une action très-simple aussi, en substances d'un poids atomique connu; les derniers, enfin, sont fixes, et ne se rattachent pas à une substance connue par aucune réaction spéciale et nette. Dans le premier cas, le poids atomique peut être déterminé; dans le second, on arrive à un nombre atomique en rapport simple au moins avec le véritable; dans le dernier, rien ne critique l'analyse, et alors elle demeure fort incertaine, et doit être regardée comme une approximation dont la véritable interprétation exige la découverte de nouveaux faits.

2934. Quand une substance est volatile, rien de plus aisé que de déterminer la densité de sa vapeur. Le procédé le plus commode consiste, en général, à chauffer un ballon effilé, contenant un excès de la matière, dans un bain dont la température est portée à 20 ou 40°, au dessus du point d'ébullition de la substance. Quand l'excès de matière est chassé du vase par l'ébullition, on ferme la pointe de celui-ci au moyen du chalumeau. On obtient ainsi un vase

rempli de vapeur à une température connue, sous la pression de l'atmosphère au moment où on a fermé le ballon. En déterminant le volume du ballon et le poids de la matière qui s'y trouve, on a tous les élémens nécessaires pour calculer la densité de la vapeur.

Ce procédé n'est applicable qu'à des substances homogènes et d'une parfaite pureté. En effet, comme il faut employer un excès de matière pour expulser l'air du ballon, il est clair que si elle renfermait quelque impureté formée d'une substance plus fixe, celle-ci se concentrerait dans le vase, et accroîtrait beaucoup le poids apparent de la vapeur. Des produits assez purs, pour donner des résultats analytiques à peu près exacts, pourront donc fournir par ce motif, des résultats très-vicieux, quand on les soumettra à ce genre d'épreuve, qui exige une pureté absolue.

Ceci posé, je vais décrire les appareils que j'emploie depuis long-temps, et faire connaître les précautions qui m'ont paru nécessaires dans les diverses circonstances qui peuvent s'offrir. Je dois mentionner les modifications faites à ce procédé par M. Mitscherlich. Elles consistent principalement à remplacer les ballons par des tubes cylindriques, effilés par un bout. Comme l'emploi de ces tubes exige des chaudières d'une forme particulière, je n'ai jamais voulu m'en servir, quoique j'eusse songé depuis long-temps à les mettre en usage; mais je suis dans la persuasion intime que les densités de vapeur sont si faciles à déterminer, que bientôt tout chimiste un peu soigneux voudra s'en servir, comme d'un excellent moyen de critique, pour l'analyse des corps volatils. Il fallait donc laisser à cette opération toute sa simplicité, la rendre essentiellement pratique, et telle, enfin, qu'avec une chaudière de fonte ordinaire et quelques morceaux de fil de fer, on pût l'exécuter. C'est ce que j'ai fait dès l'origine, et ce que je persiste à faire, mon but n'ayant jamais été de créer un appareil de plus pour les cabinets de physi-

que, mais de donner aux chimistes un procédé simple et éminemment pratique, quoique exact. Tout considéré, ce sont les seuls qui restent. D'ailleurs les tubes ont l'inconvénient grave d'offrir une capacité trop faible, à moins qu'on ne les choisisse d'un diamètre qui les rend difficiles à effiler, ou d'une longueur qui exige des appareils coûteux et peu maniables.

2935. Pour prendre une densité de vapeur, quel que soit le cas qui puisse se présenter, il faut être pourvu de plusieurs appareils bien vérifiés, savoir :

1° Une balance capable de peser 100 grammes au milligramme près. Aujourd'hui on en exécute d'excellentes dans les ateliers de Fortin, qui n'exigent pas la double pesée, et qui, dans le modèle que j'ai adopté, réunissent la sensibilité convenable, à une rapidité suffisante dans la pesée. Leur prix, qui ne s'élève qu'à 250 francs, les rendra bientôt tout-à-fait usuelles, et le goût de la chimie de précision se répandra en France une fois qu'elles seront plus généralement connues ;

2° Un thermomètre capable de s'élever jusqu'à l'ébullition du mercure. On sait que ceux sortant des mains de M. Collardeau ne laissent rien à désirer ;

3° Un baromètre exact ;

4° Une cloche étroite, graduée en centimètres cubiques, pouvant contenir 100 ou 150 centim. cub., et permettant d'apprécier un cinquième de centim. cub. Il convient qu'elle n'ait guère que deux centimètres de diamètre.

Ces appareils, qui doivent se rencontrer dans tous les laboratoires, étant donnés, on déterminera facilement toutes les densités de vapeur que l'on peut avoir besoin de connaître.

On sait, qu'en général, la densité d'une vapeur se déduit du poids d'un volume donné de cette vapeur mesurée à une température et sous une pression connues. On ramène, par le calcul, le volume à ce qu'il serait à une température

de 0° et sous la pression de 0,760, et l'on a ainsi le poids d'une fraction de litre de la vapeur. On en tire le poids du litre; et par suite, la densité comparée à l'air, le poids du litre d'air étant connu.

2936. Le vase dans lequel doit se produire la vapeur, est un simple ballon ordinaire, que l'on choisit d'un verre pur, égal et pas trop épais. Sa capacité peut varier de 250 à 500 centimètres cubes. Je ne conseille pas de les employer plus grands, parce que c'est généralement inutile; mais je pense que si on les prend plus petits, et qu'on ne leur donne que 100 centimètres cubes, par exemple, on s'expose à des erreurs fâcheuses. En pareil cas, les fautes ordinaires sur la détermination de la capacité, exercent une influence très-notable sur le résultat définitif. On lave le ballon à plusieurs reprises à l'eau distillée, puis on le dessèche en le chauffant et en insufflant de l'air dans l'intérieur au moyen d'un soufflet. Quand le ballon est à la fois bien propre et bien sec, on en ramollit le col tout près de la panse, au moyen de la lampe d'émailleur. En chauffant pendant quelque temps, le col se rétrécit, et l'épaisseur du verre ramolli augmente. Quand on juge que cet effet est suffisamment produit, on étire le col de manière à obtenir un long tube capillaire, et on recourbe celui-ci brusquement pour le ramener à une direction qui fasse un angle droit avec la direction primitive du col. Les figures indiquent les diverses époques de cette opération, fort simple d'ailleurs.

On entame le col en *a*, au moyen d'une pierre à fusil tranchante; et en tirant un peu, le tube se casse net au point marqué par la pierre. On essaie alors le bout capillaire adhérent au col, au moyen du chalumeau. S'il se ramollit bien, s'il se ferme et se soude aisément, le ballon peut être employé.

Il arrive souvent, et surtout pour les ballons qui ont séjourné long-temps dans un lieu humide, que le verre du

col devient écailleux, quand on le chauffe à la lampe. D'autres fois, le verre se dévitrifie et se durcit. Quelquefois enfin, le ballon est formé d'un verre un peu plombeux, soit à dessein, soit parce qu'on a fait entrer des débris de cristal dans la composition. Dans ces trois cas, le verre se fond mal au chalumeau, et la pointe est très-difficile à fermer. Il est donc utile d'essayer toujours la qualité du verre, si on ne veut pas s'exposer à faire une expérience qui échouerait précisément à la fin de l'opération.

Le ballon effilé étant sec et froid, et renfermant de l'air qu'on peut généralement regarder comme sec, sans qu'il en résulte une erreur bien grave, on peut le porter sur la balance, la pointe ouverte. Si on a une machine pneumanique à sa disposition, il vaut mieux le remplir auparavant d'air bien sec. On place le ballon sous la cloche de la machine pneumatique, et on y fait le vide, puis on restitue de l'air qu'on force à passer au travers d'un tube rempli de chlorure de calcium. En réitérant deux ou trois fois cette opération, on parvient à dessécher très-exactement l'air que le ballon contient. Cette opération faite, on porte le ballon, dont la pointe est toujours ouverte, sur la balance, et on en fait très-soigneusement la tare. On le laisse en repos pendant dix minutes, et on vérifie l'exactitude de la pesée. Il n'est pas rare que le ballon ait acquis une augmentation de deux ou trois milligrammes, ce qui tient à ce que le contact des mains en avait un peu élevé la température. Quand le poids est devenu stable, on prend la température de l'air contenu dans la cage de la balance même, ainsi que la hauteur du baromètre, et on en tient note.

Quand on n'a pas pris soin de dessécher l'air renfermé dans le ballon, cette tare est trop faible de quelques milligrammes; en sorte que la densité trouvée en deviendra trop forte. Mais, dans le cas le plus défavorable même, c'est-à-dire quand l'air est presque saturé d'humidité,

l'excès de densité que l'on trouve ne peut en rien modifier les conséquences de l'expérience.

Si la matière sur laquelle on opère est de nature à réagir sur l'air atmosphérique, il faut alors remettre le ballon sous la cloche de la machine pneumatique, et faire le vide. On restitue de l'acide carbonique ou de l'hydrogène, et on réitère deux ou trois fois l'opération. Le ballon est ainsi rempli d'acide carbonique ou d'hydrogène pur. Ce cas s'est montré assez rare jusqu'à présent.

2937. On échauffe alors doucement le ballon, puis on en plonge le bec dans la substance, naturellement liquide, ou bien fondue par une chaleur douce au besoin. A mesure que le ballon se refroidit, la liqueur monte et se répand dans son intérieur. On en fait arriver cinq ou six grammes, plus ou moins, environ.

Quand on opère sur un corps liquide bouillant vers 100° ou au dessus, cette opération se fait sans difficulté.

Mais, si la substance est très-volatile, dès qu'elle arrive dans le ballon chaud, elle y développe beaucoup de vapeurs, et celles-ci, se mêlant à l'air, arrêtent l'absorption, et occasionent même souvent une dilatation capable d'expulser de nouveau une partie de l'air du ballon. Pour remédier à cette petite difficulté, on maintient la pointe plongée dans la liqueur, on arrose le ballon avec un peu d'éther sulfurique, et on souffle pour hâter son évaporation. L'absorption se fait rapidement, et la liqueur monte dans le ballon.

D'un autre côté, quand on opère sur une matière dont le point de fusion est un peu élevé, elle se fige dans le col à mesure qu'elle y parvient, et empêche l'absorption de continuer. Pour parer à cet inconvénient, il faut saisir le ballon avec une pince et le chauffer sur un feu de charbon, de telle sorte que le tube capillaire participe à l'élévation de température. En plongeant alors la pointe dans la substance liquéfiée, celle-ci remonte sans se figer, et

gagne la panse du ballon, où on en laisse arriver une quantité convenable.

Ceci fait, on dispose le ballon dans le bain où doit se terminer l'expérience. Comme liquide, on emploie l'eau, si la matière bout au dessous de 80°; l'huile, si elle bout au dessous de 200°, et enfin, l'alliage fusible de Darcet, si la matière bout plus haut.

Il est possible, avec un bain d'huile fixe, de porter la température à 300°; mais alors, il faut faire l'expérience en plein air, pour éviter toute chance d'incendie. Avec cette précaution, l'emploi de l'alliage fusible devient presque toujours inutile, en ce qui concerne les substances organiques.

En général, le bain doit être en état de supporter une température de 20° au moins, et mieux de 30 ou 40° au-delà du point d'ébullition de la matière.

L'expérience prouve que si on s'arrête à 8 ou 10°, seulement, au dessus du point d'ébullition, la densité trouvée sera sensiblement trop forte. L'erreur pourra être d'un vingtième ou d'un trentième, comme si les lois de Mariotte et de Gay-Lussac n'étaient plus applicables avec rigueur à des vapeurs prises trop près du point où elles pourraient se liquéfier. Quand on l'élève à 20 ou 30° au-delà, la densité devient exacte.

2938. On fixe le ballon dans le bain, qui est renfermé dans une bassine en fonte, par des moyens fort simples. Je prends, par exemple, un triangle en fil de fer fort, dont les branches sont recourbées en *S*. Le ballon posé sur le triangle est fixé par trois fils de fer attachés au triangle, et que l'on tord en faisceau au dessus du ballon en serrant assez pour que le ballon ne puisse bouger. On enfonce le triangle dans la bassine, et on le maintient en place par trois poids en plomb qui s'accrochent à chacune des branches. On pourrait imaginer bien d'autres dispositions analogues.

Un thermomètre placé dans le bain indique la température. Rien n'empêche de placer, d'avance, la bassine sur le feu, de manière que la température du bain s'élève à 40 ou 50°. En plongeant brusquement le triangle et son ballon, on n'a rien à craindre. On pousse le feu convenablement, jusqu'à ce qu'on ait atteint le point d'ébullition de la matière.

Si l'on opère dans un bain d'eau, on laisse celle-ci s'échauffer jusqu'à l'ébullition, et l'on a soin de la maintenir à cette température, pendant dix minutes au moins, avant de fermer le ballon.

Au moment où le point d'ébullition de la matière est atteint, on voit s'échapper par le bec du ballon des bouffées de vapeur, qui produisent bientôt un jet continu. Quand tout l'excès du liquide a disparu et que le ballon ne renferme plus que de la vapeur, ce jet s'arrête, et l'on ne voit plus sortir que des traces de vapeur, de temps en temps, à mesure que l'élévation de température détermine la dilatation de la vapeur et en expulse de petites portions hors du ballon.

Quand on est parvenu à 100° et qu'on s'y maintient, il ne se dégage rien d'appréciable au bout de quelques minutes. Cependant, il vaut mieux prolonger encore un peu l'ébullition de l'eau, pour s'assurer que l'équilibre de température s'est bien établi dans tout le système.

Pour fermer le ballon, je me sers du chalumeau et d'une petite lampe à alcool fort simple. Elle consiste en un tube de verre garni d'une mèche et d'un manche en fil de fer de dix ou douze centimètres de longueur. Il est facile de comprendre qu'on ne peut employer ni chandelle ni bougie pour cette opération, car le courant d'air chaud qui s'élève du fourneau les fondrait, et dérangerait ainsi le dard, de manière à rendre la fermeture très-difficile.

Au moyen de la petite lampe, au dessous de laquelle

on place une pelle à braise, qui sert d'écran, pour empêcher le courant d'air chaud d'en déranger la flamme, on ferme en un instant le bec du ballon, au moyen du chalumeau.

Quand le bec paraît fermé, il suffit presque toujours, pour en acquérir l'entière certitude, de souffler sur le bec pour le refroidir. La vapeur s'y condense et forme une colonne liquide que la capillarité fixe dans le bout du tube. Quand le bec n'est pas fermé, cet effet ne se présente pas.

2939. Si l'on opère sur une substance qui exige l'emploi du bain d'huile, il faut plus de précaution pour s'assurer que la température du bain et celle de la vapeur sont bien identiques. Il est facile de comprendre, par exemple, que, lorsque la température du bain s'élève un peu vite, l'huile est toujours plus chaude que la vapeur, qui ne reçoit sa température que du bain d'huile lui-même. Cette circonstance ne se présente pas quand on a un bain à température constante, comme le bain d'eau bouillante ; car alors, en prolongeant la durée de l'ébullition, on est bien sûr que l'équilibre finit par s'établir. En comparant les deux cas, on trouve aisément le seul remède que l'on puisse porter à la marche du bain d'huile.

Quand on est arrivé à 15 ou 20°, au dessous du terme où l'on veut s'arrêter, il faut fermer toutes les issues du fourneau pour étouffer le feu. La température s'élève plus lentement déjà, par ce moyen. Enfin, quand on est à 5° ou 6° du terme de l'expérience, il faut retirer le feu du fourneau. Dès lors, l'élévation de température devient fort lente, et l'équilibre entre l'huile et la vapeur s'établit. Quand on est parvenu au degré voulu, on ferme le ballon.

Au moment même, on détermine la température indiquée par le thermomètre et la pression, qui, ordinairement, n'a pas eu le temps de changer.

2940. La bassine retirée du feu, on peut sortir le triangle et son ballon. On les laisse égoutter et refroidir. On détache le ballon et on l'essuie avec le plus grand soin. Quand il est propre et froid, on le remet sur la balance et on détermine l'augmentation ou la perte de poids qu'il a éprouvée. On tient note de la différence de poids.

On plonge ensuite le bec du ballon dans du mercure; avec une pierre à fusil, on l'entame sous le mercure et on casse la pointe. Le mercure rentre dans le ballon et le remplit, si l'excès de matière a été suffisant, pour expulser tout l'air. Dans le cas contraire, il reste de l'air dont on tient compte. La présence de l'air ramène l'expérience à la même condition que si l'on eût employé un ballon plus petit, d'une quantité égale au volume de l'air; elle n'a pas d'autre inconvénient.

Pour mesurer le volume de cet air, on brise peu à peu le col capillaire du ballon, au moyen d'une pince, en opérant sous le mercure, et on s'arrête dès qu'on est parvenu à la partie où elle commence à s'évaser. Sans cette précaution, il serait impossible de transvaser cet air pour le mesurer, et la destruction du tube capillaire qui est si peu de chose relativement à la capacité totale du ballon, n'a pas d'importance; l'erreur qui en résulte peut être négligée.

En renversant le ballon sous une petite cloche, on recueille l'air et on porte celle-ci sur l'eau. On transvase ensuite l'air dans un tube gradué où on le mesure exactement, en tenant note de la température de l'eau. Quand l'expérience est bien faite, on a rarement plus de deux ou trois centimètres cubes d'air, et quelquefois demi-centimètre cube et même moins.

Quant à la capacité totale du ballon, il suffit de verser le mercure qu'il renferme, dans une cloche graduée étroite, pour l'évaluer avec une précision suffisante. On pourrait au besoin vider le mercure, et peser le ballon rempli

d'eau, ce qui donnerait la capacité d'une manière plus rigoureuse.

2941. Au moyen de ces diverses données, il est facile de connaître le poids de la vapeur et son volume, d'où l'on déduit sa densité.

Le poids de la vapeur se compose de l'excès de poids du ballon plein de vapeur, qui est donné par l'expérience, et du poids de l'air déplacé par le ballon, qu'il faut calculer. Connaissant le volume du ballon, la température de l'air au moment de la pesée et sa pression, on ramène ce volume à 0° et 0,76, et ce volume corrigé est converti en poids, au moyen du poids connu du litre d'air dans ces deux circonstances. Ce poids, ajouté à l'excès observé, donne le poids de la vapeur.

Son volume exige quelques calculs de plus; et d'abord, comme le ballon s'est dilaté, il faut chercher ce que son volume est devenu à la température à laquelle on a porté la vapeur, ce qui est facile, puisqu'on connaît la dilatation cubique du verre, pour chaque degré du thermomètre, dans les limites de ces sortes d'expériences.

Ayant ainsi le volume vrai de la vapeur, à la température et à la pression sous lesquelles le ballon a été fermé, on le ramène à 0° et 0,76.

Quand il est resté de l'air dans le ballon, on corrige de même le volume de cet air pour l'humidité, la température et la pression, en le ramenant à ce qu'il serait, s'il était sec, à 0° et à 0,76.

Retranchant ce dernier volume du précédent, on a le véritable volume de la vapeur.

Mais, quand il est resté de l'air, il faut en calculer le poids, pour le soustraire aussi du poids de la vapeur trouvé précédemment.

Ces diverses opérations faites, il reste le poids et le volume de la vapeur pure. On en déduit le poids du litre et, par suite, la densité de la vapeur.

Avec un peu d'habitude de ces sortes de calculs et de leur marche, il faut tout au plus dix minutes pour arriver au résultat. Il est évident, du reste, que malgré le nombre considérable de données qui interviennent, comme elles sont toutes parfaitement connues, le résultat final peut être d'une exactitude parfaite ou, du moins, bien suffisante pour le genre de détermination dont il s'agit.

Un exemple rendra ces détails bien plus faciles à suivre.

On le trouve dans la série d'exemples analogues qui nous a paru nécessaire, pour familiariser le lecteur avec l'emploi des méthodes ou des calculs nécessaires dans l'analyse organique, et c'est par là que nous terminerons ce chapitre.

Pour l'intelligence des exemples de calculs placés ici, il suffit de rappeler les nombres suivans, qui y sont adoptés.

	Poids atomique.	Densité.
Oxigène. . .	100	1,1026
Carbone. . .	38,26	0,4216
Hydrogène..	6,25	0,0688
Azote. . . .	88,52	0,9767
Chlore.. . .	221,32	2,4460

2942. *Acide acétique.* Comme par la simple dessiccation dans le vide à froid, on peut priver l'acétate neutre de plomb de toute son eau, M. Berzélius s'est servi de ce sel pour faire l'analyse de l'acide acétique. En brûlant ce sel sec dans un verre de montre, et pesant l'oxide ou le plomb obtenus, il a trouvé qu'il est formé de

31,48	acide acétique
68,52	oxide de plomb
100,00	

Cette expérience donne le poids atomique de l'acide, au moyen de la proportion suivante : $31,48 : 68,52 :: x : 1394,5$.

Ce dernier nombre représente le poids atomique de l'oxide de plomb, et x, celui de l'acide acétique. On tire de là, $x = \frac{31,48 \times 1394,5}{68,52}$ soit 640,6.

D'un autre côté, 1gr.,060 du même acétate sec, qui représentent 0gr.,333 d'acide acétique, ont fourni 0gr.,574 d'acide carbonique, et 0gr.,180 d'eau par la combustion convenablement exécutée.

0,574	acide carbonique renferment	0,1588	de carbone
0,180	d'eau renferment	0,0199	d'hydrogène
		0,1543	perte représentant l'oxigène
		0,3330	poids de l'acide.

En partant de cette analyse, on peut calculer ce qu'auraient donné 640,6 d'acide acétique, et l'on trouve les nombres suivans :

304,18	carbone
38,24	hydrogène
298,18	oxigène
640,60	acide acétique.

Il reste maintenant à chercher le nombre de chacun des atomes élémentaires que ces chiffres représentent. On y parvient, comme il est facile de le comprendre, en divisant chacun d'eux par le poids atomique du corps lui-même. On a donc ainsi

$$\frac{304,18}{38,26} = 7,95 \text{ atomes de carbone.}$$

$$\frac{38,24}{6,25} = 6,12 \text{ atomes d'hydrogène.}$$

$$\frac{298,18}{100} = 2,98 \text{ atomes d'oxigène.}$$

Ces nombres diffèrent à peine de $C^8 H^6 O^3$, qui doit être la formule de l'acide sec, ce qui devient plus évident

encore, en comparant les résultats qu'elle donnerait avec ceux de l'expérience. On a, en effet,

Par le calcul	C^8 =	306,08 ou bien	47,5
	H^6 =	37,50	5,8
	O^3 =	300,00	46,7
		643,58	100,0
Par l'expérience —	Carbone	304,18	47,6
	Hydrog.	38,24	5,9
	Oxigène	298,18	46,5
		640,60	100,0

Cette analyse, qui date de vingt années, nous offre les légères erreurs qui affectent encore celles du même genre que l'on fait aujourd'hui. Quand elles sont de cet ordre, ce que l'on obtient toujours avec des matières pures, des analyses soigneuses et répétées jusqu'à ce que les résultats deviennent constans, on peut les négliger entièrement; elles ne changent pas les formules.

2943. *Acide benzoïque.* Dans les anciennes expériences de M. Berzélius, la composition réelle de cet acide fut méconnue, parce que l'analyse en fut faite à l'état de benzoate de plomb, qui retient un atome d'eau, sans qu'on puisse le lui enlever par les méthodes ordinaires de dessiccation. Cette erreur a été rectifiée par MM. Liebig et Vôhler, qui ont analysé le benzoate d'argent. Ce sel est anhydre, et s'analyse en le brûlant dans un creuset de porcelaine. Il laisse pour résidu de l'argent métallique.

0gr.,827 de ce benzoate ont laissé 0,389 d'argent. En partant de ce fait, on a 0,827 : 0,389 : : x : 1351,6, en représentant par x le poids atomique du benzoate d'argent, celui de l'argent l'étant par 1351,6. De là, on tire

$$x = \frac{1351,6 \times 0,827}{0,389} = 2873,4$$ poids atomiq. du benzoate.

Comme ce benzoate doit renfermer un atome d'oxide

d'argent, on aura, par différence, le poids atomique de l'acide.

2873,4	
1451,6	
1421,8	poids atomique de l'acide benzoïque.

D'un autre côté, 0,600 du même benzoate renfermant 0,2964 d'acide sec, étant brûlés par l'oxide de cuivre, ont donné 0,122 d'eau et 0,797 d'acide carbonique. On tire de là

0,122 eau	=	0,0135	hydrogène
0,797 acide c.	=	0,2205	carbone
		0,0624	oxigène ou perte
		0,2964	acide analysé.

Calculant d'après ces nombres, la composition de l'acide benzoïque, en prenant le poids atomique précédent, on aurait

Carbone. . .	1057,9	ou atomes	27,66
Hydrogène. .	64,7		10,36
Oxigène. . .	299,2		2,99
	1421,8		

Ces nombres se rapprochent tellement de la formule $C^{28} H^{10} O^{3}$, qu'elle sera considérée comme véritable, si on la compare avec les données de l'expérience ; car alors on verra disparaître un léger écart qui se manifeste ici, et qui tient à ce que le poids atomique de l'acide est un peu trop faible, le carbone un peu faible aussi, et que ces deux erreurs étant dans le même sens, s'ajoutent.

C^{28}	1071,28	74,7
H^{10}	62,50	4,3
O^{3}	300,00	21,0
	1433,78	100,0

L'expérience ayant donné

Carbone. . .	1057,9	74,4
Hydrogène..	64,7	4,5
Oxigène. . .	299,2	21,1
	1421,8	100,0

Cette analyse faite avec un soin extrême, par deux des plus habiles chimistes de notre époque, montre combien est délicate toute recherche qui porte sur des substances d'un poids atomique élevé. En effet, une erreur d'un centième sur ce poids, qui serait nulle dans le cas de l'acide acétique, par exemple, devient ici capable de faire une erreur presque équivalente à un atome de carbone; et telle, relativement à l'hydrogène, qu'il ne faut jamais, en pareil cas, s'en fier au poids atomique pour déterminer la quantité de cet élément.

L'acide benzoïque sublimé et fondu ensuite, renferme un atome d'eau, comme le prouve l'analyse suivante : 0,400 d'acide donnent 1,004 acide carbonique, et 1,180 d'eau, qui représentent :

0,2778	carbone	ou bien	69,45
0,0199	hydrogène		4,99
0,1023	oxigène		25,56
0,4000			100,00

Calculant d'après cette analyse, le nombre d'atomes qu'elle représente, on trouverait :

1,81	at. carbone	ou bien	28,3	carbone
0,79	at. hydrogène		12,3	hydrogène
0,2556	at. oxigène		4,0	oxigène.

D'où l'on tire la formule $C^{28}\ H^{12}\ O^4$, et comme on sait que l'acide sec est formé de $C^{28}\ H^{10}\ O^3$, celle de l'acide sublimé devient $C^{28}\ H^{10}\ O^3 + H^2\ O$.

Ces résultats sont confirmés, par la densité de la vapeur de l'acide benzoïque, qui est égale, d'après mes expériences et celles de M. Mitscherlich, à 4,270 environ. Or, on a par le calcul :

28 volumes de carbone...	28×0,4216	=	11,8048
12 id. d'hydrog. ...	12×0,0688	=	0,8256
4 id. d'oxigène ...	4×1,1026	=	4,4104
			17.0408

Si tous ces volumes se condensaient en un seul, on aurait donc 17,04 pour la densité de la vapeur ; mais une vapeur aussi lourde ne se rencontre guère dans des substances qui bouillent à une température plus basse que le mercure. D'autres expériences m'ont appris d'ailleurs qu'en général, pour les *acides hydratés*, chaque atome fournit quatre volumes de vapeur, tout comme dans les hydracides. Divisant par 4 le nombre précédent, on a

$$\frac{17,0408}{4} = 4,260$$

nombre qui s'accorde avec 4,270 que l'expérience a fourni.

2944. *Morphine*. La marche à suivre dans toute recherche sur la composition des bases organiques, a été si nettement tracée dans le mémoire remarquable où M. Liebig fit connaître son précieux condenseur, qu'il suffira de reproduire ici un des exemples qu'il renferme.

Après s'être assuré que la morphine perd à 120° toute son eau de cristallisation, il l'a examinée après l'avoir desséchée à cette température.

0,365 de cette morphine ont donné 0,955 d'acide carbonique.

0,553 id. ont donné 0,318 d'eau.

0,619 id. ont donné 24,39 cm. cb. d'azote à 0° et 0,76, le gaz étant sec.

Le carbone et l'hydrogène se calculent d'après la composition connue de l'acide carbonique et de l'eau. Quant à l'azote, on sait qu'un centimètre cube de ce gaz à 0° et 0,76, pèse quand il est sec 0 gr. 001267, ce qui permet de calculer le poids du volume de gaz obtenu.

Ces trois déterminations donnent donc, en les ramenant à 100 parties de morphine sèche,

Carbone.	72,3
Hydrogène.	6,3
Azote.	4,9
Oxigène.	16,5
Morphine sèche. . . .	100,0

Le poids atomique de la morphine peut s'obtenir de diverses manières ; mais la méthode employée par M. Liebig est aussi simple qu'élégante, et mérite la préférence. Elle consiste, comme on l'a vu plus haut, à déterminer l'augmentation de poids qu'elle éprouve quand on la soumet à l'action d'un courant d'acide hydrochlorique sec, la matière étant maintenue dans un bain d'eau bouillante.

0,600 de morphine ayant absorbé 0,076 d'acide hydrochlorique, il suffit de la proportion suivante pour trouver le poids atomique de la morphine.

$$0{,}600 : 0{,}076 :: x : 455{,}14 \ldots x = 3593.$$

Si l'on cherche maintenant, d'après l'analyse élémentaire, quelle serait la composition de 3593 parties de morphine, on arrive à des nombres qui indiqueront très-exactement la formule $C^{64}\ H^{36}\ Az^2\ O^6$, qui donne en effet :

C^{64} =	2598,8	72,2
H^{36} =	224,6	6,2
Az^2 =	177,0	4,9
O^6 =	600,0	16,7
	3600,4	100,0

L'expérience apprend, en outre, que 100 parties de morphine anhydre proviennent de 106 ou 107 de morphine cristallisée, qui renferment en conséquence 6 ou 7 d'eau de cristallisation. Cette eau contient, à peu près, le tiers de

l'oxigène qu'on a trouvé dans la morphine anhydre, en sorte que la formule de la morphine cristallisée sera $C^{64}H^{36}Az^2O^6+H^4O^2$.

2945. *Camphre.* L'analyse élémentaire du camphre ordinaire, dans des expériences que j'ai déjà publiées en partie, m'a donné

Pour 0,409 de camphre, 0,383 d'eau et 1,167 d'acide carbonique; d'où l'on déduit la formule suivante :

			Expér.
C^{10}	= 382,6	79,28	79,5
H^8	= 50,0	10,36	10,4
$O^{1/2}$	= 50,0	10,36	10,1
	482,6	100,00	100,0

Cette formule n'est, on le conçoit bien, qu'une approximation, tant que le poids atomique du camphre n'est pas donné; mais on peut l'obtenir par divers moyens.

Mis dans une éprouvette remplie d'acide hydrochlorique sec, le camphre se liquéfie et absorbe le gaz. En pesant la quantité de matière employée, et mesurant l'acide absorbé, on trouve qu'à la pression de 0,760, l'acide absorbé par 1 gr. 019 de camphre, est égal à 145 cm. cb. à 0°. En ramenant ce gaz en poids, on trouve donc :

1,019	camphre	81,3
0,235	acide hydrochloriq.	18,7
		100,0

On peut donc établir la proportion suivante :

$$1,019 : 0,235 :: 455,14 : x \ldots\ x=1972.$$

Mais, en quadruplant l'atome approximatif déduit de l'analyse élémentaire, on trouve 1930,4, ce qui indique que, si l'hydrochlorate de camphre est un sel qu'on puisse regarder comme neutre, le véritable atome du camphre sera $C^{40}H^{32}O^2$.

Toutefois, comme rien ne prouve que ce sel soit neutre, et comme il importe de vérifier ce résultat par d'autres moyens, on a pris la densité de la vapeur du camphre, en ayant soin de porter la température un peu plus haut que dans les expériences que j'ai déjà publiées sur cet objet. Voici les données, ainsi qu'un exemple de cette espèce de calcul.

On a fait la tare du ballon, le baromètre étant à 0,742 et le thermomètre à 13° 5. Après avoir chauffé le ballon et son bec sur un feu de charbon, on en a introduit la pointe dans du camphre fondu. On a laissé rentrer environ 15 gr. de ce corps. On a porté le ballon dans le bain d'huile, et on a chauffé celui-ci doucement jusqu'à 235°. On a retiré le feu en grande partie, et le bain s'est élevé néanmoins jusqu'à 244°, où il est devenu stationnaire pendant quelque temps. On a fermé le ballon. En le pesant de nouveau, il avait gagné 0 gr. 708 en poids.

On a cassé la pointe sous le mercure, et le ballon s'est complétement rempli. En mesurant le mercure qui remplissait le ballon, on en a trouvé 295 centimètres cubes.

Ces diverses données suffisent pour calculer exactement la densité de la vapeur du camphre.

Le poids de la vapeur se compose du poids apparent 0,708 et du poids de l'air renfermé dans le ballon quand on a fait la tare. On trouve le poids de ce dernier par les formules suivantes :

$$\frac{295 \times 0{,}742}{0{,}760} = 288 \text{ volume de l'air à } 0{,}760 \text{ et } 13°{,}5.$$

$$\frac{288}{1 + (0{,}00375 \times 13°5)} = 274 \text{ id. de l'air à } 0{,}760 \text{ et } 0°.$$

$$274 \times 0{,}0012991 = 0 \text{ gr. } 3559 \text{ poids de l'air.}$$

Ainsi le poids de la vapeur sera égal à

0,3559
0,7080

1,0639 poids de la vapeur.

Quant à son volume, il s'obtient à l'aide des calculs suivans : la température indiquée par le thermomètre était de 244° ; mais on sait par les expériences de MM. Dulong et Petit, que cette température apparente se réduit à 239° réels, c'est-à-dire des degrés indiqués par le thermomètre à air. Les mêmes physiciens ont fait voir qu'à cette température, et à partir de 0°, le verre s'est dilaté de 1/35000 de son volume à 0° pour chaque degré du thermomètre. Le volume du ballon, au moment où on l'a fermé, était donc de

$$295 + \frac{295 \times 239}{35000} = 297 \text{ cm. cb.},$$

qui est le volume de la vapeur à 239° sous la pression de 0,742.

Ce volume corrigé serait donc :

$$\frac{297 \times 0,742}{0,760} = 290 \text{ à } 0,760$$

$$\frac{290}{1 + (0,00375 \times 239)} = 153,5 \text{ à } 0° \text{ et } 0,760$$

Ainsi, toute correction faite, 153,5 cm. cb. de vapeur de camphre supposée à 0° et 0,760, pèsent 1 gr.,0639. On tire de là

153,5 : 1000 : : 1,0639 : x.... x = 6,930 poids du litre.
6,930 : x : : 1,2991 : 1..... x = 5,337 densité rapportée à l'air.

D'après l'analyse et le poids atomique donné plus haut, on aurait :

40 vol. de carbone	=	16,8640
32 vol. hydrogène	=	2,2016
2 vol. oxigène	=	2,2052
		21,2708

$$\frac{21,2708}{4} = 5,3177$$

Ainsi, chaque atome de camphre représente quatre volumes de vapeur, et le résultat de l'expérience s'accorde d'une manière satisfaisante avec celui du calcul. La formule du camphre demeure donc fixée à $C^{40} H^{32} O^2$.

2946. *Stéarine*. La stéarine pure a donné les résultats suivans, dans l'analyse que M. Lecanu en a faite :

Matière	0,300	
Acide carbonique	0,846	= 0,23408 carbone
Eau	0,336	= 0,03729 hydrogène.

En ramenant en centièmes, on aurait :

78,02	carbone
12,43	hydrogène
9,55	oxigène
100,00	stéarine.

Comme on ne connaît aucune combinaison de la stéarine, il faut emprunter son poids atomique à d'autres considérations. Or, on sait qu'en se saponifiant, 100 parties de stéarine fixent environ 5 parties d'eau, et donnent 96,8 d'acide stéarique hydraté et 8 de glycérine hydratée. Comme cette réaction doit se faire en proportions atomiques, il faut établir la proportion suivante :

$$6806 : x :: 96,8 : 8 \ldots . x = 562.$$

Dans cette proportion, x représente la quantité de glycérine qui correspondrait à 6806, qui est un atome d'acide stéarique hydraté ; mais $x = 562$ et l'atome de glycérine hydratée pèse 579 ; il est clair que la réaction donne lieu

à un atome de chacun de ces corps. Ainsi la stéarine en fixant de l'eau se tranforme en

$$C^{140} H^{134} O^5 + H^2 O \text{ et } C^6 H^6 O^6 + H^2 O.$$

Enfin, si les deux atomes d'eau qui figurent dans ces formules se fixent dans la réaction même, 100 parties de stéarine donnent 103 d'acide stéarique ou de glycérine, comme il est facile de le calculer, par une proportion entre les nombres 7385 et 7160, qui représentent la somme du poids atomique de ces deux corps hydratés et anhydres. Comme l'expérience a donné un peu plus, il devient fort probable que la stéarine renferme les deux corps à l'état anhydre.

La stéarine doit donc contenir $C^{140} H^{134} O^5 + C^6 H^6 O^2$, et son poids atomique se compose de ces poids réunis. Elle renfermera ainsi :

C^{146}.	5586	78,02
H^{140}..	875	12,20
O^7...	700	9,78
	7161	100,00

Résultats, qui s'accordent avec l'analyse citée plus haut. Du reste, comme le nombre d'atomes est très-grand, et que l'expérience relative à la fixation de l'eau laisse quelque chose à désirer, il est utile de recourir aux vérifications suivantes :

On voit que la stéarine supposée anhydre, renferme exactement 78 de carbone, nombre donné par l'analyse ;

En supposant que la stéarine contînt un atome d'eau, elle ne renfermerait que 76,7 de carbone ;

Si on y admettait deux atomes d'eau, elle ne renfermerait que 75,6 de carbone ;

L'expérience pouvant répondre du carbone à demi pour cent près, il faut en conclure que la stéarine est réellement anhydre ;

On remarquera enfin, que dans les stéarates neutres, l'oxigène de la base est à celui de l'acide : : 2 : 5, ce qui

s'observe aussi dans la stéarine, entre l'acide et la glycérine ; mais ce n'est pas ici le lieu de discuter si dans la glycérine, l'acide et la base préexistent, ou bien s'ils sont simplement produits dans l'acte même de la saponification. Les personnes disposées à admettre cette préexistence, verront dans ce rapport une nouvelle preuve de l'exactitude du poids atomique que l'on vient d'attribuer à la stéarine.

2947. *Chloral.* Préparée avec les plus grands soins, pour l'avoir tout-à-fait pure, cette substance qui renferme du chlore, du carbone, de l'oxigène et de l'hydrogène, a été analysée par les moyens suivans.

On en a pesé dans un petit tube bouché par un bout, 0,437, et on a ajouté dans le tube environ autant d'alcool pur. On a pris un tube en verre vert de dix-huit pouces de long, et on a versé au fond un peu de chaux pure. On y a introduit le petit tube renfermant la matière, puis on a rempli le tube de chaux. On a chauffé au rouge le tube, d'abord vers sa partie ouverte, et en avançant peu à peu le feu vers le bout fermé. Quand on est parvenu près du tube contenant la matière, on a eu soin d'éviter une ébullition trop vive, et on l'a réduite lentement en vapeurs. A mesure que celles-ci passaient sur la chaux incandescente, elles excitaient une ignition, en produisant du chlorure de calcium, des gaz carburés et un dépôt de charbon ; la décomposition faite, on a laissé refroidir le tube.

On a pris la précaution d'étendre le chloral d'alcool, parce que le chloral pur, en agissant sur la chaux, produit une véritable explosion, et projette tout hors du tube. Quand on tasse la chaux pour éviter cet inconvénient, l'incandescence qui se manifeste est si vive que le tube fond et crève. J'ajoute que le chloral est la seule matière renfermant du chlore, qui ait exigé cette précaution, jusqu'à présent.

On ne peut pas se servir, dans ces analyses, de la chaux vive ordinaire. Elle contient toujours des chlorures pro-

venant de la cendre du combustible qui a servi à la préparer. Il faut éteindre cette chaux, la laver sur une toile jusqu'à ce que les lavages soient exempts de chlorures, la laisser sécher, et la calciner au rouge sans briser trop les petites mottes qui se sont formées dans la dessiccation. On l'enferme, chaude encore, dans un flacon à l'émeril. Les petites mottes brisées en fragmens et introduites dans le tube sous cette forme, offrent à la vapeur des issues suffisantes et sont, d'ailleurs, assez poreuses pour s'en laisser pénétrer, de sorte que la décomposition se fait complétement et sans risque de projection.

Le tube refroidi, on le casse sur une feuille de papier, on rejete toutes les portions de verre auxquelles il n'adhère rien, et on verse tout le reste dans une large capsule. On met dans la capsule un entonnoir renversé, la pointe en haut, en ayant soin que toute la matière soit renfermée sous l'entonnoir. Par le bec de celui-ci, on verse de l'eau, peu à peu. Comme la chaux est très-divisée, elle s'éteint vivement, et produit assez de chaleur, pour qu'il en résulte de petites décrépitations, qui projetteraient la matière au dehors : les parois de l'entonnoir l'arrêtent. Quand on a mis assez d'eau pour former une bouillie claire, on enlève l'entonnoir, on le lave avec une pipette, et on reçoit l'eau de lavage dans la capsule. Enfin, on verse dans celle-ci un excès d'acide nitrique pur. On favorise la dissolution de la chaux en chauffant un peu, et on filtre pour se débarrasser du charbon. La liqueur filtrée et les eaux de lavage étant réunies dans un flacon à l'émeril, on y verse du nitrate d'argent; on secoue vivement le flacon, on laisse reposer, et la liqueur s'éclaircit. On rajoute du nitrate d'argent, jusqu'à ce qu'il y en ait un excès; on secoue encore le flacon pendant quelques minutes, et quand le chlorure paraît bien caillebotté, on verse le tout dans un verre à pied conique. On lave le flacon et on rajoute les eaux de lavage dans le verre.

Le chlorure étant rassemblé, on décante la liqueur claire et on la met à part. Le chlorure lui-même est réuni sur un filtre et lavé avec de l'eau légèrement acidulée par de l'acide nitrique pur. Quand les lavages ne sont plus troublés par le sel marin, on sèche le filtre.

Le filtre étant sec, on en sépare le chlorure d'argent le mieux possible. On fait la tare de deux capsules en porcelaine un peu inégales de grandeur. Dans la plus petite on met le filtre qu'on a pris soin de pelotonner, et dans la plus grande on met le chlorure.

On chauffe la capsule qui contient le filtre, jusqu'au rouge; le papier se brûle, et quand tout le charbon a disparu, on la renverse sur la capsule qui contient le chlorure.

On chauffe alors les deux capsules ensemble, jusqu'à ce que le fond de la capsule inférieure soit bien rouge. On maintient cette température pendant dix minutes, ce qui suffit pour fondre le chlorure d'argent.

On laisse refroidir *complétement* les deux capsules, et on les pèse. L'augmentation de poids donne le poids du chlorure d'argent, dont il faut soustraire celui de la cendre du filtre, qui, dans la plupart des cas, ne s'élève pas à plus d'un milligramme si le papier est bien choisi.

En opérant de la sorte, les 0,437 de chloral ont fourni 1,266 de chlorure d'argent, qui représentent 71,6 de chlore pour 100 de chloral.

D'un autre côté, 0,631 du même chloral ont fourni par leur combustion, à l'aide de l'oxide de cuivre, 0,379 d'acide carbonique et 0,045 d'eau.

Ces divers résultats, ramenés en centièmes, donnent :

Carbone. . .	16,61
Hydrogène..	0,79
Chlore. . . .	71,60
Oxigène . . .	11,00
	100,00

Ce qui conduit à la formule atomique $C^4 H O Ch^3$, ou $C^8 H^2 O^2 Ch^6$ ou bien, enfin, un multiple quelconque de la première. En effet, la formule brute donnerait :

C^4 =	153,04	16,6
H =	6,25	0,7
O =	100,00	10,8
Ch^3 =	663,96	71,9
	923,25	100,0

Le poids atomique du chloral peut être fixé par divers moyens. En effet, la densité de sa vapeur déterminée par expérience est égale à 5,1 ; et, en la calculant d'après la formule qu'on vient de donner, on aurait :

C^4 =	1,6864
H =	0,0688
O =	1,1026
Ch^3 =	7,3380
	10,1958

En supposant que ceci représente deux volumes de chloral, on aurait, en divisant par deux le total précédent, 5,0979 pour la densité de la vapeur du chloral, ce qui s'accorde avec l'expérience directe.

Et comme il est probable que l'atome du choral, de même que celui de la plupart des corps neutres, est capable de fournir quatre volumes de vapeur, il faut en conclure que le poids atomique réel de ce corps, correspond à la formule $C^8 H^2 O^2 Ch^6$.

Le chloral provient de l'action du chlore sur l'alcool, et comme cette action est fort simple, qu'elle se borne à éliminer de l'hydrogène et à fixer du chlore, on peut présumer que la réaction s'opère de manière à définir, par elle-même, le poids atomique du chloral. Il faut donc soumettre le poids donné par la vapeur à cette vérification.

La formule de l'alcool est égale à :

	$C^8\ H^{12}\ O^2$
celle du chloral à	$C^8\ H^2\ O^2\ Ch^6$
l'alcool a perdu	H^{10}
et gagné	Ch^6

pour produire un atome de chloral par chaque atome d'alcool ; ce qui, par la simplicité des rapports, rend la formule très-vraisemblable.

Quand on étudie, d'autre part, l'action des alcalis sur le chloral, on voit que ce corps se convertit en acide formique et en chloro-forme dont la formule est représentée par $C^4\ H^2\ Ch^6$. La formule admise pour le chloral explique très-bien cette réaction ; car, en admettant que l'eau se fixe, ce qui est indispensable, on a

$$C^8\ O^2\ H^2\ Ch^6 + H^2\ O = C^4\ H^2\ O^3 + C^4\ H^2\ Ch^6$$

et comme le chloro-forme se convertit lui-même par l'action des alcalis en chlorure et en formiate, les faits énoncés dans cette formule seront accompagnés de la production d'un peu de chlorure, et d'un peu de formiate, qui du moins n'empêcheront pas de saisir le phénomène fondamental.

Ainsi, les propriétés, la production et les réactions du chloral conduisent à la formule $C^8\ H^2\ O^2\ Ch^6$, qui doit être adoptée, jusqu'à ce qu'on soit parvenu à le combiner avec quelque corps connu et doué d'affinités énergiques.

2948. *Salicine.* D'après l'analyse publiée par MM. Pelouze et J. Gay-Lussac, la salicine renferme.

Carbone. .	55,49
Hydrogène	6,38
Oxigène. .	38,13
	100,00

Si l'on cherche quel est le nombre d'atomes le plus simple qui convienne à cette analyse, on trouve :

C^{16}..	573,9	55,3
H^{10}..	62,5	6,0
O^{4} ..	400,0	38,7
	1036,4	100,0

Mais, comme la salicine est un corps indifférent, et qu'elle ne forme aucune combinaison, cette formule brute n'est vérifiée par aucun moyen, en sorte que rien n'empêche de la doubler, tripler, quadrupler, etc.

Bien plus, rien ne prouve qu'elle soit même un sous-multiple exact de la formule réelle de la salicine ; car, sans violenter les nombres fournis par l'expérience, on pourrait admettre d'autres formules. Mais, en s'arrêtant à ces nombres, comme exacts, celle qui précède est la seule qui convienne.

Toutes les fois que l'on examine un composé indifférent et fixe, comme la salicine, on rencontre les mêmes difficultés. Pour arriver à un résultat quelque peu vraisemblable, il faut, dès-lors, recourir à des réactions altérantes, et en examiner les produits avec la plus grande attention. En général, on peut dire qu'en soumettant ces sortes de composés à l'action des bases ou à celle des acides, on est presque toujours certain de faire naître de nouveaux corps d'un poids atomique déterminable, et liés avec le premier par des relations simples, qui permettent de définir son propre atome d'une manière assurée.

En s'arrêtant aux formules brutes, l'analyse organique ferait un premier pas. Quand le poids atomique est fixé par des expériences convenables, on en fait un second bien plus essentiel que le premier. Enfin, quand de ces formules atomiques ressort une conception explicative, capable de lier entre eux de nombreux phénomènes et propre à faire prévoir de nouveaux résultats, on peut dire que pour ce point, du moins, la chimie organique s'est élevée au rang d'une véritable science. C'est ce

troisième point de vue qu'on essaie d'apprécier dans le chapitre suivant.

CHAPITRE III.

Considérations générales sur la composition théorique des matières organiques.

2949. Tant qu'on a cherché seulement à se rendre compte de la nature, et de la quantité des matières élémentaires qui entrent dans la composition d'une substance organique; tant qu'on s'est contenté de fixer son poids atomique par des essais précis, on est resté dans le domaine de l'expérience. Si les matières employées sont pures, les méthodes exactes, et les essais conduits avec le soin et l'intelligence convenables, les résultats obtenus offrent tous les caractères d'une vérité absolue.

Mais, en supposant que toutes les matières organiques fussent analysées, que leur poids atomique fût fixé d'une manière rigoureuse, la science existerait-elle, si tous ces faits demeuraient isolés et sans lien ? Non sans doute ; la véritable chimie organique resterait encore à créer. Car si les sciences s'établissent sur des faits, elles ne datent que du jour où ces faits, groupés par une conception sûre, prennent chacun leur place systématique, et laissent à découvert les vides à combler, tout en mettant en évidence les idées et les prévisions qui ressortent de cet arrangement méthodique.

Mais dès que l'on en vient à cette dernière discussion, on est arrêté par des difficultés qui seront long-temps, sans doute, inaccessibles à nos moyens d'investigation.

Quelques chimistes, par exemple, veulent que les matières organiques soient formées d'élémens réunis sans prédisposition, tout en laissant aux matières minérales la forme sous laquelle on les définit généralement. D'autres étendent à tous les composés cette absence de prédisposition moléculaire.

Ainsi, pour fixer les idées, les uns croient au sulfate de potasse, comme corps formé de potasse et d'acide sulfurique, et ne croient pas à l'alcool comme corps formé d'hydrogène carboné et d'eau. Les autres vont plus loin, et pensent que l'alcool et le sulfate de potasse, ne renferment que les élémens désunis des corps binaires par lesquels on les représente.

Toute la chimie actuelle est basée sur un point de vue d'antagonisme entre les corps, qui s'accorde admirablement avec les phénomènes électriques. En supposant que la force qui produit les combinaisons soit identique avec l'électricité, on explique tant de faits de la chimie, qu'il est tout naturel d'admettre que les combinaisons s'effectuent toujours entre deux corps doués d'électricités contraires, soit que l'on mette en présence des corps simples, soit que l'on opère sur des corps composés. Toutes les théories de la chimie minérale, reposent sur cette conception générale.

Puisqu'on met en question, d'une part, cette base de la chimie minérale, que tous mes efforts tendent à transporter dans la chimie organique; ou, bien que tout en la concédant pour les composés de la nature morte, on en conteste l'application dans les produits de la nature organique, il faut, nécessairement, examiner ces opinions autant que le permet la nature des choses.

2950. Ritter a donné dans le temps une théorie de l'eau, qui consiste à la regarder comme un corps simple. Selon lui, les molécules de l'eau, réduites en gaz par l'effet répulsif de l'électricité négative accumulée autour d'elle, donnent naissance au corps que nous appelons hydrogène. Au con-

traire, l'électricité positive accumulée autour des molécules de l'eau, fournit le gaz oxigène. Dans ces gaz, le corps pesant c'est l'eau : l'électricité ne contribue en rien à leur poids. Ainsi, leur volume, leur densité, de même que tous les phénomènes chimiques qu'ils produisent, peuvent être expliqués sans difficulté ; mais cette théorie ne mène à rien, elle devient absurde dès qu'on la sort du cercle étroit où son auteur l'a circonscrite. On doit donc la considérer comme un jeu d'esprit, qui ne mérite aucune attention.

Une conception qui consiste à regarder certains composés comme étant formés d'élémens sans prédisposition, tandis que dans une foule d'autres on admet qu'il y a prédisposition dans l'arrangement moléculaire, ne mène à rien non plus, ne prévoit rien, et s'accommode de tout ce qui peut arriver, à l'égard des composés qu'elle ne définit pas.

A ces caractères on reconnaît facilement une théorie au moins inutile et souvent dangereuse.

Il en est à peu près de même quand on nie, en général, toute espèce de prédisposition dans les composés compliqués. Mais, ici, les opinions sont du moins conséquentes, et reprennent le rang de théorie générale. Cette manière d'envisager les corps a été indiquée par plusieurs chimistes ; et, dans ces derniers temps, deux personnes l'ont développée simultanément. Elle repose sur des idées relatives à la forme et à l'arrangement des molécules des corps ; et, dans l'opinion de ces deux auteurs, il serait impossible de se représenter la structure mécanique des atomes composés, si l'on admettait que les combinaisons binaires persistent, quand un acide et une base forment un sel, par exemple.

2951. On ne peut accorder une entière confiance aux résultats que de pareilles spéculations fournissent dans l'état actuel de nos connaissances, car tandis que l'un des

auteurs regarde les molécules comme des sphères, l'autre les considère comme des cubes.

Mais loin de se prévaloir d'un tel argument contre le fond de cette doctrine, il me semble plus philosophique d'en conclure qu'il faut, en effet, que la structure mécanique des atomes soit très-difficile à reconstruire dans le système d'idées admis généralement par les chimistes, puisque deux hypothèses aussi différentes ne peuvent, ni l'une ni l'autre, y parvenir. Mais est-ce la chimie et ses conceptions qu'il faut en accuser, ou bien, serait-ce tout simplement l'imperfection de nos connaissances, en ce qui touche l'arrangement moléculaire des corps, qui serait la cause de notre embarras ?

Il est permis de pencher un peu pour cette dernière opinion, sans, pour cela, vouloir en rien décourager les personnes qui se livrent aux recherches difficiles que l'on vient d'indiquer.

A mon sens, nous devons les encourager, au contraire, quoique pendant long-temps, peut-être, nous devions laisser de tels travaux en dehors de la chimie, tout en convenant que si la physique moléculaire est accessible à nos moyens de recherches, il faudra bien qu'un jour elle vienne se confondre avec la chimie.

Jusqu'à présent, la marche suivie en chimie a consisté simplement à réunir des faits, à les grouper par leurs analogies, à tirer des conséquences de leur rapprochement, et à vérifier celles-ci par des expériences qui deviennent de plus en plus délicates et sûres. En suivant cette route, la chimie s'est élevée à des considérations qui nous font pénétrer, peu à peu, dans la connaissance intime des propriétés moléculaires des corps.

Si nous comparons cette méthode, qui après tout est celle de l'invention, à la méthode *à priori*, essayée par des esprits du premier ordre, nous voyons que celle-ci est restée constamment stérile. Si on voulait se rendre compte

des résultats laissés par les hommes éminens qui se sont essayés dans les spéculations de la philosophie moléculaire, on verrait qu'ils se réduisent à rien. Leur influence a souvent été funeste, en détournant les esprits de la méthode expérimentale; elle n'a rien produit qu'on puisse mettre en parallèle avec les conquêtes de la chimie moderne. Quoiqu'on puisse, en raison même des progrès de la chimie moléculaire, espérer quelques résultats plus positifs des tentatives actuelles, il me semble pourtant qu'il ne faut pas trop se presser dans l'application pratique des idées de cette nature.

Ainsi, l'histoire des sciences nous prouve que des esprits de la portée la plus haute, ont échoué en essayant de descendre aux faits de détail par une conception abstraite de l'arrangement moléculaire des corps. Elle nous apprend que les efforts plus humbles du chimiste s'élevant des faits aux idées générales, ont au contraire réussi à dévoiler déjà quelque peu, et d'une manière assurée, les mystères de la nature moléculaire des corps.

Il faut conclure de là, que la chimie est dirigée dans ses recherches par une méthode qui n'est pas tellement vicieuse, qu'on puisse dédaigner, sans motif évident, le genre de raisonnement qu'elle oblige à admettre. La confiance que paraît mériter cette méthode, porterait donc à regarder comme vraisemblable que les corps simples forment des composés binaires, et que ceux-ci s'unissent ensuite, sans perdre leurs caractères, pour former des sels, etc.

Les considérations qui tendent à renverser ce système d'idées, ne reposant pas sur des faits, on peut, sans les repousser au fond, les considérer comme une vue de l'esprit, jusqu'à ce qu'elles se soient traduites en déductions susceptibles d'être vérifiées par l'expérience, et absolument incompatibles avec les idées actuelles des chimistes.

J'admettrai donc, jusqu'à la preuve du contraire, que

les élémens des corps binaires conservent leur disposition dans les combinaisons salines. J'ajoute que le système d'idées que j'ai adopté touchant la nature organique, et qui consiste à assimiler ses combinaisons à celles de la chimie minérale, demeure presque étranger à ces discussions, dès que l'on avance que les arrangemens moléculaires prédisposés, ne sont admissibles ni dans l'une ni dans l'autre de ces deux classes de corps.

2952. Si nous examinons, en nous plaçant au point de vue généralement admis en chimie inorganique, les composés de la nature organique, il convient dès l'abord, pour s'entendre, de séparer ces derniers en deux classes fort distinctes.

En effet, les anciens chimistes ont confondu tant de corps sous le titre de matières organiques, en se basant sur un simple renseignement d'origine, qu'il n'est pas surprenant qu'on ait aujourd'hui un chaos presque inextricable à débrouiller.

Considérée chimiquement, une matière organique doit, pour former une espèce, jouir de certaines propriétés faciles à résumer. Quand elle est cristallisable ou volatile sans décomposition à une température invariable, on peut être assuré que c'est une substance particulière. Quand elle manque de ces propriétés, et qu'elle peut, du moins sans s'altérer, produire des combinaisons qui les possèdent, il est probable que la matière est pure et particulière. Quand, enfin, elle n'est douée d'aucun de ces caractères, il est probable que c'est un simple mélange de divers corps.

Il faut donc renvoyer à la physiologie, l'histoire des substances qui ne sont que des organes ou des débris d'organes, comme le ligneux, la fibrine, l'amidon, et tant d'autres produits complexes, qui n'intéressent le chimiste que comme matière première de ses opérations. Il en est de ces matières comme des minerais dont nous laissons l'histoire à la minéralogie, tout en nous en servant pour extraire

les corps définis qu'ils renferment, ou qu'on peut créer avec leurs élémens.

Je borne donc la chimie organique à l'étude des composés définis existans dans le règne organique, ou produits par des réactions exercées sur des substances qui en proviennent.

Mais, on le voit, c'est encore retomber forcément dans une définition basée uniquement sur l'origine des corps, et entièrement indépendante de leur nature propre. J'ai cherché vainement une autre définition, et c'est précisément parce que j'ai été impuissant à la découvrir, que je me suis laissé entraîner à croire que la chimie organique et la chimie minérale se confondent.

En effet, est-ce bien sérieusement que l'on peut dire que le cyanogène et l'hydrogène bi-carboné, qui résultent toujours, et uniquement, de la modification de corps organiques, sont pourtant des produits dépendant de la chimie minérale, tandis que l'acide oxalique, l'alcool, l'éther, l'acide sulfovinique, l'urée, seraient des matières organiques? Je cherche la différence qui sépare ces corps, et je ne puis la voir.

2953. Dans mon opinion, il n'existe pas de matières organiques. C'est-à-dire, que je vois seulement, dans les êtres organisés, des appareils d'un effet lent, agissant sur des matières naissantes, et produisant ainsi des *combinaisons inorganiques* très-diverses, avec un petit nombre d'élémens.

Les êtres organisés réalisent, pour les combinaisons du carbone avec les élémens de l'air et ceux de l'eau, ce que les grandes révolutions du globe ont produit pour les combinaisons de l'acide silicique avec les bases qui s'offraient à lui. De part et d'autre, même complication. Les chimistes qui soutiennent que les substances organiques ont quelque chose de spécifique dans leur arrangement moléculaire, me semblent tout aussi fondés dans leur opinion, que les minéralogistes qui veulent, ou qui vou-

laient voir dans les minéraux autre chose que des espèces chimiques ordinaires. M. Berzélius qui eut si long-temps à combattre ces opinions, et qui en a si habilement triomphé en ce qui concerne les espèces minéralogiques, s'est lui-même laissé préoccuper à l'égard de la chimie organique, ce me semble, précisément par le système d'idées qu'il a déjà renversé dans ce cas particulier.

Si je comprends bien les causes qui ont amené la séparation établie jusqu'à présent, entre la chimie inorganique et la chimie organique, elles peuvent se résumer dans les observations suivantes.

En chimie organique, on voit un petit nombre d'élémens produire une foule de combinaisons. Celles-ci sont peu stables, et se modifient avec une surprenante facilité. Les lois de combinaison observées dans la nature inorganique, sont insuffisantes pour expliquer les faits observés dans la nature organique, comme si quelque chose de vital restait toujours dans ces dernières, et leur imprimait le cachet originel, qui donne souvent à ces corps un air de famille, et les fait reconnaître à l'instant.

C'est ainsi que je m'explique comment les chimistes, qui d'abord avaient, par simple mesure d'ordre, mis ensemble toutes les matières tirées du règne organique, ont fini par regarder cette classification comme fondée en raison.

Mais, j'ai déjà dit comment il était facile de concevoir que le charbon, l'air et l'eau, mis en rapport sous tant de formes, et dans des appareils si variés, pouvaient produire des combinaisons si diverses elles-mêmes, dans la nature organique. Ne voyons-nous pas la chimie minérale se compliquer à mesure que nous découvrons de nouveaux principes d'actions ?

L'instabilité des combinaisons organiques, leurs modifications singulières, sont des faits qu'on pouvait présumer, dès que l'on voyait que les élémens dont elles se

composent pouvaient se prêter à une multitude de combinaisons.

2954. Toutefois, j'ai signalé depuis long-temps un caractère qui se reproduit dans beaucoup de substances organiques, en supposant que leur arrangement moléculaire soit tel que je le conçois. Ce caractère se retrouve si rarement dans la chimie minérale, qu'on pourrait y chercher, à la rigueur, l'explication des propriétés qui semblent distinguer les composés organiques de tous les autres.

En effet, dans beaucoup de combinaisons organiques, il existe, très-probablement, deux composés binaires dans un état électrique différent, et dans chacun d'eux, on retrouve un élément commun, le carbone. Tandis que le carbone est électro-positif dans l'acide, il est électro-négatif dans la base. Cette circonstance ne se reproduit dans la chimie minérale, qu'à l'égard du nitrate d'ammoniaque, où l'azote se trouve à ces deux états opposés dans la base et dans l'acide.

L'éther oxalique, par exemple, étant considéré comme un composé d'acide oxalique, d'hydrogène carboné et d'eau, nous offre le carbone positif dans l'acide, et négatif dans la base.

De tout cela, se tire une seule conséquence, c'est que les élémens peuvent se grouper sous une foule de formes. Mais au lieu de restreindre cette règle aux élémens des corps organiques, je ne crains pas de dire qu'elle s'étendra plus tard à tous.

2955. Si j'attache quelque prix à voir disparaître bientôt cette barrière inutile qui sépare encore les combinaisons des deux règnes, c'est précisément parce que j'ai la conviction intime et profonde, que les progrès futurs de la chimie générale seront dus à l'application des lois observées dans la chimie organique.

En maniant sous nos yeux les trois ou quatre élémens qu'elle façonne en tant de formes, la nature

nous fait voir tout ce que notre science naissante peut espérer d'avenir, et quelles seront ses ressources, quand on aura su associer les autres élémens d'après les mêmes règles.

Ainsi, loin d'être surpris que la chimie organique nous offre de nouveaux types, je suis étonné qu'ils ne soient pas plus différens qu'ils ne le sont des types minéraux correspondans; et, loin de me borner à prendre les règles de la chimie minérale pour les reporter dans la chimie organique, je pense qu'un jour, et bientôt peut-être, la chimie organique prêtera des règles à la chimie minérale.

De telle sorte que les corps organiques, mieux connus, se rangeront sous des lois plus simples, tandis que les forces de la chimie minérale mieux appréciées, feront naître des composés plus compliqués. C'est ainsi que s'opérera la fusion de fait, qu'il serait prématuré d'essayer aujourd'hui, quoiqu'en principe, on puisse la considérer comme nécessaire.

Ceci posé, le lecteur ne sera plus surpris de voir que dans les corps organiques, il en est qui se confondent, par leurs propriétés, avec les substances minérales, tandis que d'autres, moins bien connus, semblent s'en éloigner à l'extrême.

2956. Les théories que nous allons discuter maintenant, ne sont point, sans doute, encore des vérités absolues, et chacun peut en penser ce que bon lui semble. Il est même évident que les auteurs qui les ont émises les premiers, ou qui les soutiennent du poids de leur assentiment, sont fort loin, au fond, d'y voir l'expression nécessaire de la vérité. Ces théories doivent être jugées à un point de vue de pure utilité actuelle; car elles ont pour résultat immédiat de classer beaucoup de corps en groupes d'une étude plus facile, et de représenter d'une manière simple une foule de phénomènes compliqués. En outre, elles permettent de prévoir un grand nombre de réactions nouvelles, ou

bien, elles font présumer l'existence de corps inconnus, susceptibles d'être créés par des méthodes que la théorie elle-même nous indique.

Envisagées sous cet aspect, les théories transitoires, peut-être, que nous adoptons en chimie organique, suffisent quand elles donnent une explication nette des faits connus; mais quand deux théories les expliquent également bien, il faut toujours préférer la plus générale, la plus simple, et surtout la plus riche en conséquences susceptibles de se traduire immédiatement en expériences nouvelles. Laissons de côté les théories qui se traînent à la remorque, et qui viennent expliquer après coup les observations suggérées par le point de vue antagoniste, et n'hésitons pas à donner la préférence à celles d'où part le mouvement scientifique.

Indépendamment des motifs exposés plus haut, qui m'engagent à établir en principe que les lois de la chimie organique sont aussi simples et aussi nettes que celles de la chimie minérale, je serais disposé à le faire par une dernière considération. C'est bien réellement à cette pensée que nous devons les nombreuses recherches dont la chimie organique s'enrichit chaque jour. Quel est le chimiste qui se livrerait à ce genre d'étude, dans le seul but de faire connaître la proportion des élémens d'une matière organique quelconque, s'il n'était animé de l'espoir de découvrir quelque rapprochement inattendu, ou quelque loi nouvelle et féconde? Or, ces lois ne peuvent s'établir, qu'autant que l'on admet quelque arrangement moléculaire, qui simplifie des formules, ordinairement trop compliquées pour que l'esprit en saisisse les rapports, ainsi que le prouveront les exemples suivans.

2957. *Théorie des amides.* L'analyse de l'oxamide ayant fait voir que ce corps renferme,

4 atomes de carbone,
2 d'oxigène,
2 d'azote,
4 d'hydrogène,

et l'examen de ses réactions ayant prouvé qu'elle se convertit en oxalate d'ammoniaque, ou en acide oxalique et ammoniaque, sous un grand nombre d'influences, il en est résulté une théorie, qui s'est bientôt appliquée à beaucoup d'autres composés analogues.

On a supposé que l'oxamide peut être représentée par deux élémens binaires, l'oxide de carbone et un azoture particulier d'hydrogène moins hydrogéné que l'ammoniaque, et qui n'a point encore été isolé. L'oxamide serait alors sous cette forme

$$C^4 O^2 + Az^2 H^4$$

Parmi ces deux composans, il faut chercher quel est celui qui joue le rôle négatif, par exemple, et l'on y parvient aisément, par la considération suivante : on sait qu'en général, un corps qui décompose l'eau, s'empare de l'hydrogène par son élément négatif, et de l'oxigène par son élément positif. Or, comme l'oxamide décompose l'eau, pour passer à l'état d'oxalate d'ammoniaque, on voit que l'azoture d'hydrogène qui s'empare de l'hydrogène, doit être l'élément négatif, et que l'oxide de carbone qui s'unit à l'oxigène, doit jouer le rôle positif dans le composé.

Le raisonnement qu'on vient de faire, à l'égard de l'oxamide, doit se répéter en ce qui concerne l'urée; celle-ci renferme, en effet,

4 atomes de carbone,
2 d'oxigène,
4 d'azote,
8 d'hydrogène.

Elle se comporte, de tout point, comme l'oxamide, et se convertit en carbonate d'ammoniaque, ou bien en acide carbonique et en ammoniaque, en décomposant l'eau, sous une foule d'influences. Sa formule, décomposée d'après ces considérations, devient,

$$C^4 O^2 + Az^4 H^8$$

où l'on voit reparaître l'oxide de carbone et l'azoture d'hydrogène, déjà reconnus dans l'oxamide. D'ailleurs, et par les mêmes motifs, c'est encore ici l'oxide de carbone qui joue le rôle positif, et l'azoture d'hydrogène qui possède le caractère négatif.

On peut donc admettre, presque comme l'expression de la vérité, les principes d'après lesquels on explique les caractères de l'oxamide et de l'urée. Mais, l'examen attentif de ces caractères nous conduit à une vue plus élevée, qui donne à la théorie des amides un degré d'intérêt fort grand.

Admettons, pour un moment, que l'ammoniaque, en raison de sa nature hydrogénée, puisse fonctionner comme hydrobase, à la manière des hydracides, et qu'elle puisse perdre tout ou partie de son hydrogène, en formant de l'eau.

Il devient facile alors de concevoir comment, par l'action du feu, l'oxalate d'ammoniaque se convertit en oxamide. Sa réaction ressemble à celle par laquelle on explique la conversion d'un hydrochlorate en chlorure. En effet, on a,

$$C^4 O^3 + Az^2 H^6 = C^4 O^2 + Az^2 H^4 \ldots\ldots + H^2 O.$$

Il est aussi facile de comprendre la reproduction de l'oxalate d'ammoniaque, ou celle de l'acide oxalique et de l'ammoniaque, en partant du même point de vue.

Car, sous l'influence de l'eau seule à une température très-élevée, l'oxamide se convertit en oxalate d'ammoniaque;

Les acides déterminent la formation de l'ammoniaque et mettent de l'acide oxalique en liberté;

Les bases produisent la même réaction, et donnent lieu à un dégagement d'ammoniaque.

Ainsi, l'oxamide se comporte comme un chlorure, qui, ne renfermant ni acide hydrochlorique, ni oxide métallique, donne néanmoins de l'acide hydrochlorique et un oxide, sous les influences que l'on vient de signaler.

Il peut donc sembler rationnel de considérer l'oxamide comme un corps analogue aux chlorures, dans lequel l'oxide de carbone jouerait le rôle du métal, et l'azoture d'hydrogène, le rôle du chlore. En appelant *amide* cet azoture d'hydrogène, on aurait dans ce point de vue :

Amidure d'oxide de carbone $= C^4 O^2 + Az^2 H^4$ oxamide
Bi-amidure d'oxide de carbone $= C^4 O^2 + Az^4 H^8$ urée.

Si ce nouvel aspect se bornait à exprimer d'une façon plus simple les faits que l'on a signalés plus haut, il n'y aurait guère lieu de lui donner plus d'attention; mais s'il nous porte à prévoir mieux, à mieux ordonner, à mieux expliquer des réactions nombreuses, il devient alors nécessaire de lui accorder une place parmi les théories provisoires de la chimie organique. Pour vérifier la justesse de cette théorie, il faut examiner les faits concernant le corps négatif et le corps positif que l'on suppose dans l'oxamide, ainsi que cette substance elle-même, et voir, non-seulement, si rien n'y choque la vraisemblance, mais, surtout, si ces faits pouvaient être prévus par une analogie incontestable.

2958. Remarquons d'abord que, si l'ammoniaque se comporte comme un hydracide, quoique en sens inverse, elle doit encore se comporter comme eux à l'égard des métaux, puisqu'en perdant de l'hydrogène, les élémens restans forment un corps électro-négatif. Ainsi, en chauffant du potassium, du sodium, par exemple, avec de l'am-

moniaque, il doit se former des amidures de ces métaux, dont on peut prédire la composition et les propriétés caractéristiques. Ces amidures doivent se produire, d'après la formule suivante :

$$Az^2 H^6 + K = H^2 + K, Az^2 H^4$$
$$Az^2 H^6 + Na = H^2 + Na, Az^2 H^4$$

En d'autres termes, en agissant sur l'ammoniaque, le potassium et le sodium doivent fournir deux volumes d'hydrogène, en décomposant quatre volumes d'ammoniaque.

Ainsi, en agissant sur l'ammoniaque, les métaux cités doivent dégager la même quantité d'hydrogène que s'ils agissaient sur l'eau. C'est précisément le résultat auquel MM. Gay-Lussac et Thénard sont parvenus dans leurs nombreuses expériences sur cet objet.

Mais ils n'ont jamais observé une disparition d'ammoniaque égale à un volume double de celui de l'hydrogène formé. Leurs expériences n'ont jamais donné, pour quatre volumes d'hydrogène dégagé, plus de sept volumes d'ammoniaque décomposée. Il est donc nécessaire de recourir à de nouveaux essais pour vérifier ce point de vue.

Du reste, comme ce que nous regardons ici comme de l'amidure de potassium, se convertit par la chaleur en azoture de potassium et ammoniaque, et que l'azoture lui-même se change en ammoniaque et potasse par l'action de l'eau, il faut vérifier si ces deux faits peuvent s'expliquer. On a, en effet :

$$K^3 Az^6 H^{12} = K^3 Az^2 + Az^4 H^{12}$$
$$K^3 Az^2 + H^6 O^3 = K^3 O^3 + Az^2 H^6$$

La première formule représente l'action du feu sur l'amidure de potassium ; la seconde, celle de l'eau sur l'azoture qui en provient. Le première de ces formules montre combien est difficile la préparation de l'amidure de potassium, sans qu'il se produise un peu d'azoture, et elle

explique à nos yeux, la différence, signalée plus haut, entre les formules et les expériences de MM. Gay-Lussac et Thénard.

Il est possible que les substances désignées aujourd'hui sous les noms de chlorure d'azote, d'iodure d'azote, ne soient que du chlorure ou de l'iodure d'amide, etc.

2959. L'oxide de carbone peut à son tour être considéré comme un radical, ainsi que je l'ai professé depuis longtemps. Dans cette supposition, l'acide chloroxicarbonique serait un chlorure d'oxide de carbone; l'acide carbonique et l'acide oxalique en seraient des oxides.

Les formules de l'acide oxalique et de l'acide carbonique peuvent s'écrire sous la forme suivante :

Oxide de carbone — $C^2 O$.
Acide oxalique — $2 C^2 O + O$.
Acide carbonique — $C^2 O + O$.

Celle de l'acide chloroxicarbonique, serait $C^2 O + Ch^2$.

En revenant, sur l'oxamide et l'urée, on conçoit mieux alors leur nature, car l'urée devient analogue à l'acide chloroxicarbonique; et l'oxamide à la combinaison $C^4 O^2 + Ch^2$. En effet, l'action de ces divers composés sur l'eau, produirait des résultats identiques :

$$(C^2 O + Ch^2) + H^2 O = Ch^2 H^2 + (C^2 O + O)$$
$$(C^4 O^2 + Ch^2) + H^2 O = Ch^2 H^2 + (C^4 O^2 + O)$$
$$(C^2 O + Az^2 H^4) + H^2 O = Az^2 H^6 + (C^2 O + O)$$
$$(C^4 O^2 + Az^2 H^4) + H^2 O = Az^2 H^6 + (C^4 O^2 + O)$$

Enfin, dans l'oxamide et l'urée, trouvons-nous les caractères qui appartiennent aux chlorures, c'est-à-dire, la faculté de se combiner avec des composés du même ordre qu'eux et de nature neutre? Pour se convaincre qu'il en est ainsi, il suffit de jeter les yeux sur les formules suivantes :

Oxaméthane $(C^4 O^2, Az^2 H^4) + (C^4 O^3, H^8 C^8, H^2 O)$
Oxamide — Ether oxalique

Uréthane $(C^2 O, Az^2 H^4) + (C^2 O^2, H^8 C^8, H^2 O)$
Urée — Ether carbonique

Il est évident, qu'ainsi formulées, ces combinaisons correspondent à celles que le sel marin produit avec les sucres de raisin et de diabetès.

Ainsi, sans prétendre que ces divers exemples soient interprétés d'une manière conforme à la vérité, on peut dire que si l'on admet un corps électro-négatif $Az^2 H^4$, dans les amides, on parvient à expliquer un grand nombre de faits, sans sortir du cercle ordinaire des conceptions chimiques, et qu'avec un peu de réflexion, on est conduit à prévoir l'existence d'un grand nombre de combinaisons nouvelles.

2960. *Théorie des Ethers.* Cette théorie embrasse des faits si nombreux et si dignes d'attention, que nous allonsen offrir ici un résumé concis.

1° L'alcool, d'après son analyse et sa densité de vapeur, se représente par un volume de vapeur d'eau et un volume d'hydrogène carboné;

2° Traité à chaud par l'acide sulfurique concentré, il fournit l'éther sulfurique, qui se représente par deux volumes d'hydrogène carboné, pour un de vapeur d'eau;

3° Les hydracides, en agissant sur l'alcool, forment des composés éthérés qui se représentent par des volumes égaux d'hydrogène carboné et d'acide, sans eau;

4° Les oxacides produisent avec l'alcool des composés éthérés, dans lesquels l'analyse indique quatre volumes d'hydrogène carboné, un atome d'acide et deux volumes d'eau;

5° En traitant ces derniers éthers par les alcalis, l'acide qu'ils renferment en est saturé, et les élémens restans fixent deux volumes d'eau, de manière à régénérer de l'alcool;

6° L'acide sulfurique mêlé à l'alcool produit, immédiatement, un composé acide où l'analyse indique deux atomes d'acide pour quatre volumes d'hydrogène carboné et quatre volumes de vapeur d'eau. C'est l'acide sulfovinique, dont la capacité de saturation est précisément égale à la moitié de celle de l'acide sulfurique qu'il renferme;

7° En distillant l'acide sulfurique avec des doses convenables d'alcool, on produit un composé neutre, qui est représenté par quatre volumes d'hydrogène carboné, un atome d'acide, et un volume d'eau.

Outre ces combinaisons ou réactions principales, il en est beaucoup d'autres, qui ne peuvent rien changer à la théorie déduite de celles-ci, et qui ne méritent pas une mention spéciale.

2961. Dans cette théorie, on admet que le gaz hydrogène bicarboné joue le rôle de base, à la manière de l'ammoniaque. On s'explique alors d'une manière fort simple les faits cités plus haut, qu'il serait difficile de grouper autrement, à ce qu'il paraît, puisque depuis plusieurs années, on a vainement essayé de le faire. Voici l'ensemble des composés auxquels cette théorie s'applique.

$C^8 H^8$ — hydrogène bi-carboné.
$C^8 H^8, Ch^4$ — liqueur des Hollandais.
$C^8 H^8, H^2 O$ — éther sulfurique.
$C^8 H^8, H^4 O^2$ — alcool.
$C^8 H^8, H^2 Ch^2$ — éther hydrochlorique.
$C^8 H^8, H^2 I^2$ — éther hydriodique.
$C^8 H^8, C^4 O^3, H^2 O$ — éther oxalique.
$C^8 H^8, Az^2 O^3, H^2 O$ — éther nitreux.
$C^8 H^8, C^8 H^6 O^3, H^2 O$ — éther acétique.
$C^8 H^8, C^{28} H^{10} O^3, H^2 O$ — éther benzoïque.
$C^8 H^8, 2 SO^3, H^4 O^2$ — acide sulfovinique.
$BaO, SO^3 + C^8 H^8, SO^3, H^4 O^2$ — sulfovinate de baryte.

$C^8 H^8, SO^3, HO \frac{1}{2}$ — Sulfate neutre d'hydrogène carboné.

$C^8 H^8, 2 SO^3 + H^2 O$ — acide éthionique.

$BaO, SO^3 + C^8 H^8, SO^3, H^2 O$ — éthionate de baryte.

$C^8 H^8, 2 SO^3, H^2 O$ — acide iséthionique.

$BaO, SO^3 + C^8 H^8, SO^3, H^2 O$ — iséthionate de baryte.

$C^8 H^8, PO^5 + H^2 O$ — acide phosphovinique.

$2 BaO + C^8 H^8 + PO^5, H^2 O$ — phosphovinate de baryte sesquibasique.

2962. A côté de cette théorie, les auteurs qui l'ont proposée en avaient énoncé une autre qui consiste à supposer que l'éther sulfurique est lui-même une base, c'est-à-dire, un oxide d'un hydrogène carboné qui n'est pas encore connu à l'état libre. Voici ce que deviennent les formules précédentes, dans cette hypothèse.

$C^8 H^8, Ch^4$ — Liqueur des Hollandais.

$C^8 H^8$ — Hydrogène bi-carboné.

$C^8 H^{10}$ — Radical inconnu.

$C^8 H^{10} O$ — Éther sulfurique.

$C^8 H^{10} O + H^2 O$ — Alcool.

$C^8 H^{10} + Ch^2$ — Ether hydrochlorique.

$C^8 H^{10}, I^2$ — Ether hydriodique.

$C^8 H^{10}, O + C^4 O^3$ — Ether oxalique.

$C^8 H^{10}, O + Az^2 O^3$ — Ether nitreux.

$C^8 H^{10}, O + C^8 H^6 O^3$ — Ether acétique.

$C^8 H^{10}, O + C^{28} H^{10} O^3$ — Ether benzoïque.

$C^8 H^8 SO^3 + C^8 H^{10} O, SO^3$ — Sulfate neutre d'hydrogène carboné.

$C^8 H^{10}, O + 2S O^3 + H^2 O$ — Acide sulfovinique.

$BaO, SO^3 + C^8 H^{10} O, SO^3 + H^2 O$ — Sulfovinate de baryte.

$C^8 H^{10}, SO^3 + C^8 H^{10} O, SO^3$ — Sulfate neutre d'hydrogène carboné.

$C^8 H^{10} O, 2SO^3$ — Acide éthionique et iséthionique.

$BaO, SO^3 + C^8 H^{10} O, SO^3$ — Ethionate et iséthionate de baryte.

Ainsi, pour représenter les mêmes combinaisons, il faut faire intervenir tantôt $C^8 H^8$, tantôt $C^8 H^{10}$, ce qui complique et embarrasse le point de vue, sans donner aucune garantie de plus, relativement à la réalité de la conception.

M. Berzélius, qui a récemment fait revivre cette hypothèse, va plus loin encore. Il regarde l'alcool non plus comme un hydrate d'hydrogène carboné ou d'éther, mais comme un oxide d'un hydrogène carboné distinct. L'alcool devient alors $C^4 H^6 O$. Mais dans cette manière de voir, l'acide sulfovinique $C^4 H^6 O + SO^3$ serait un composé neutre, et les sulfovinates $BaO, SO^3 + C^8 H^{12} O^2, SO^3$ seraient des sels sesquibasiques, ce qui paraît difficile à admettre, quand on voit que le premier de ces corps est un acide très-énergique, et que les sels qu'il produit sont d'une parfaite neutralité. Cette modification à la seconde théorie étant écartée, il reste toujours, au moins, à choisir entre elle et la première; puisqu'à la rigueur, elles représentent l'une et l'autre les faits connus.

2963. Si on prouve que ces deux théories ne sont, au fond, que des variantes de la même, on aura singulièrement simplifié la question. C'est, il me semble, ce que la comparaison suivante met pourtant hors de doute.

Ammoniaque, $Az^2 H^6 = Az^2 H^6$.
Hydrochl. d'ammon. $Az^2 H^6, Ch^2 H^2 = Az^2 H^8, Ch^2$.
Hydriodate d'ammon. $Az^2 H^6, I^2 H^2 = Az^2 H^8, I^2$.
Nitr. d'am. $Az^2 H^6, Az^2 O^5, H^2 O = Az^2 H^8, O + Az^2 O^5$.
Sulfate d'ammon. $Az^2 H^6, SO^3, H^2 O = Az^2 H^8, O + SO^3$.

Ceci posé, je crois qu'on ne peut pas éviter d'en tirer ces conséquences :

Si l'ammoniaque est une base, formant des sels anhydres avec les hydracides, et des sels hydratés avec les oxacides, il en est de même de l'hydrogène carboné.

Si, au contraire, l'hydrogène carboné ne devient base

qu'à l'état d'éther, l'ammoniaque ne devient base à son tour qu'à l'état d'oxide.

Comme il serait difficile et inutile de faire subir cette révolution aux composés ammoniacaux, les auteurs de la théorie des éthers pensèrent qu'il fallait leur laisser leur forme, en y accommodant les combinaisons de l'hydrogène carboné. Mais on pouvait choisir entre les deux systèmes à cette époque. Aujourd'hui, la question s'est un peu éclaircie.

2964. Rappelons d'abord les opinions exprimées en 1828, par MM. Dumas et Boullay (*Ann. de chimie et de physique*, t. 37, p. 41).

« Le résultat le plus immédiat de nos recherches, consiste à regarder l'éther sulfurique comme une base, et l'alcool comme un hydrate d'éther. On obtient ainsi pour la composition de ces deux corps :

1 vol. vapeur d'éther { 2 vol. hydrogène bicarboné. / 1 vol. vapeur d'eau.

1 vol. vapeur d'alcool { 1/2 vol. vapeur d'éther. / 1/2 vol. vapeur d'eau.

» Et pour les éthers hyponitreux, acétique et benzoïque, que nous venons d'analyser, il est très-probable qu'ils sont formés de :

1/2 vol. vapeur d'éther sulfurique,
1/2 vol. vapeur d'acide.

» L'éther oxalique fait exception, et contient

1 vol. vapeur d'éther sulfurique,
1 vol. vapeur d'acide.

» Mais les uns et les autres, comparés à l'alcool, n'en diffèrent qu'en ce que le volume de vapeur acide remplace un volume pareil de vapeur aqueuse.

» Mais il est une autre manière plus générale d'envisager la composition de ces corps. Elle consiste à reporter sur

le gaz hydrogène bi-carboné lui-même, le caractère alcalin, et l'on acquiert ainsi la faculté d'embrasser, d'un seul coup d'œil, les combinaisons les plus variées de cet ordre; nous attachons quelque importance à ce point de vue, et sa simplicité nous engage à lui donner la préférence sur celui que nous venons d'indiquer.

» Il s'agit de savoir si le gaz hydrogène bi-carboné possède véritablement le caractère alcalin que nous lui assignons. Or, les preuves suivantes nous semblent ne laisser aucun doute sur ce point.

» Le sel que nous avons obtenu en traitant l'éther oxalique par l'ammoniaque, contient deux volumes d'ammoniaque, et deux volumes de gaz hydrogène bi-carboné, qui remplacent les deux volumes de gaz ammoniac qu'il faudrait pour compléter l'oxalate neutre d'ammoniaque. L'hydrogène bi-carboné a donc exactement la même capacité de saturation que l'ammoniaque (1).

» Dans l'éther hydrochlorique et hydriodique, un volume du gaz acide est saturé par un volume de gaz hydrogène bi-carboné; de même que dans les hydrochlorates et hydriodates neutres d'ammoniaque, l'acide et la base se trouvent combinés volume à volume. La capacité de saturation est encore ici la même.

» Un atome des acides hyponitreux, acétique, benzoïque oxalique, sature quatre volumes d'ammoniaque; or, dans les éthers formés par ces acides, un atome de chacun d'eux sature, aussi, exactement quatre volumes d'hydrogène bi-carboné. La capacité de saturation se retrouve encore dans cette circonstance.

» Enfin, dans les sulfovinates, un atome d'acide sulfurique est exactement saturé par quatre volumes d'hy-

(1) Ce corps possède bien la composition indiquée ici, mais il vaut mieux lui assigner une autre formule. C'est l'oxaméthane, qu'on a cité plus haut.

drogène bi-carboné, comme il le serait par quatre volumes d'ammoniaque. La capacité de saturation se reproduit encore, ici, d'une manière également précise.

» En continuant la comparaison du gaz hydrogène bi-carboné avec l'ammoniaque, nous voyons que cette dernière base, en se combinant avec les hydracides, donne des sels toujours anhydres, tandis qu'avec les oxacides, elle fournit des sels toujours pourvus d'eau de cristallisation, dont il est très-difficile de les priver, sans leur faire éprouver un commencement de décomposition.

« Nous retrouverons les mêmes caractères aux combinaisons de l'hydrogène bi-carboné avec les acides. Les hydracides forment tous des éthers anhydres, c'est-à-dire des composés d'acide pur et d'hydrogène bi-carboné. Tels sont, jusqu'à présent, les éthers hydrochlorique et hydriodique.

» Les acides oxigénés forment, au contraire, des éthers hydratés, c'est-à-dire des combinaisons d'hydrogène bi-carboné, d'acide et d'eau.

» Ce dernier point de vue embrasse, comme on voit, des composés en apparence très-dissemblables; malheureusement, on n'a guère de moyens aujourd'hui, d'en déterminer directement la valeur. Le gaz hydrogène bi-carboné, n'étant pas soluble dans l'eau, ne peut affecter les couleurs du tournesol et de la violette, qui servent habituellement de réactifs pour les alcalis. On peut objecter encore que les éthers, considérés comme des sels, devraient opérer avec les sels ordinaires des doubles décompositions qu'on n'observe pourtant pas; mais ces phénomènes sont trop peu connus dans leurs détails, pour constituer une objection fondée; la nullité d'effet pouvant être due à la production de combinaisons solubles, analogues aux sulfovinates.

» Mais nous osons nous flatter, néanmoins, que l'opinion que nous discutons ici sera admise; car le meilleur de

tous les caractères des bases, n'est-il pas la propriété de détruire le caractère acide dans les corps qui en sont pourvus ? et pourrait-on citer beaucoup de sels plus évidemment neutres que les éthers ? D'ailleurs, leur état liquide ou gazeux ne fait rien à la question, car il existe des sels d'ammoniaque qui sont liquides, et l'hydrocyanate d'ammoniaque n'est pas éloigné de l'état gazeux. »

En émettant cette théorie, nous espérions qu'elle serait admise promptement, et qu'elle servirait de guide aux chimistes dans la discussion des faits analogues. Cet espoir a été déçu en partie ; on en a tiré parti sans l'admettre et on l'a soumise à des objections sans nombre, dont chacune s'annonçait comme décisive, et dont pas une n'était fondée : on le reconnaît aujourd'hui.

2956. Après avoir épuisé toutes les objections, on reconnaît qu'il y a dans les faits relatifs à l'alcool et aux éthers, tout ce qu'il faut pour établir une théorie, mais on aime encore mieux adopter celle que nous avons indiquée comme la moins probable, que d'en venir à celle que nous avons admise. Nous allons poursuivre la discussion sur ce nouveau terrain.

A la rigueur, on peut concevoir qu'il soit possible de représenter l'éther hydrochlorique, non comme un composé tout simple d'acide hydrochlorique et d'hydrogène bicarboné, mais comme une combinaison de chlore avec un carbone d'hydrogène inconnu, ce qu'expriment les deux formules :

$$C^8 H^8 + Ch^2 H^2$$
$$C^8 H^{10} + Ch^2$$

quoiqu'on ne voie, dans cette supposition, aucun moyen de faire disparaître les difficultés relatives aux propriétés et à la production des combinaisons de cette nature ; quoique, enfin, cette supposition n'ait aucun avantage en sa faveur.

Mais nous savons maintenant, que l'essence de térébenthine se combine, volume à volume, avec l'acide hydrochlorique ; il faut alors faire la même supposition, et on arrive aux formules suivantes :

$$C^{40}\,H^{32} + Ch^{2}\,H^{2}$$
$$C^{40}\,H^{34} + Ch^{2}$$

c'est-à-dire, qu'au lieu d'un hydrochlorate du composé connu et très-simple $C^{10}\,H^{8}$, il faut admettre un chlorure du composé inconnu et bizarre $C^{40}\,H^{34}$.

L'essence de citron se combine aussi avec l'acide hydrochlorique, et donne un composé qui devra subir le même sort ; en sorte que l'on aura :

$$C^{20}\,H^{16} + Ch^{2}\,H^{2}$$
$$C^{20}\,H^{18} + Ch^{2}$$

Au lieu du composé connu $C^{5}\,H^{4}$, qui est l'essence de citron, on aura donc le composé inconnu $C^{20}\,H^{18}$.

La naphtaline, dont quatre volumes représentés par $C^{40}\,H^{16}$, forment des combinaisons neutres, comme quatre volumes d'hydrogène bicarboné, comme quatre volumes d'essence de térébenthine, et enfin quatre volumes d'ammoniaque ou d'hydrogène phosphoré, la naphtaline devrait subir une pareille modification.

Pour être conséquens, les chimistes seraient conduits à supposer six combinaisons inconnues, qui se formeraient partout, et que jamais on ne pourrait saisir ; là, où l'ammoniaque, l'hydrogène phosphoré, l'hydrogène carboné, l'essence de térébenthine, l'essence de citron et la naphtaline, feraient semblant de se combiner d'après une règle uniforme.

Cette hypothèse, déjà si peu vraisemblable, ne mènerait à rien, après tout, puisqu'elle laisserait à la question toutes ses difficultés sans en résoudre une seule, et qu'elle y ajouterait, au contraire, la supposition peu fondée de l'exis-

tence de divers corps d'une formule compliquée et qu'on n'a jamais vue.

Ainsi, traitée par les simples ressources de la chimie ordinaire, la question s'éclaircit assez pour qu'on puisse arrêter son opinion. Tout le monde convient aujourd'hui que notre théorie des éthers rend compte de tous les faits connus; nous avions déjà vu nous-mêmes, et je conviens de nouveau, que l'autre explication peut satisfaire aussi aux conditions du problème. Il ne restait plus pour se décider que les considérations générales que l'on vient de discuter, quand des observations nouvelles sont venues jeter quelque jour sur ces difficultés. Elles vont trouver place dans les paragraphes suivans.

2966. Mais avant de quitter ce sujet, on nous saura gré d'indiquer en quelques mots les résultats d'observations plus récentes qui rattachent à la fois à la théorie des éthers et à celle des amides, de nouveaux groupes de composés.

M. Mitscherlich s'est assuré, par exemple, que le bicarbure d'hydrogène ou benzine, se combine avec l'acide sulfurique anhydre, de manière à former un composé acide de la nature des amides, résultant de la réaction suivante :

$$C^{24} H^{12} + S^2 O^6 = H^2 O + S^2 O^5 C^{24} H^{10}$$

Ce dernier composé joue le rôle d'un acide, tout-à-fait analogue à l'acide sulfovinique. Sa génération rappelle celle qui fournit l'oxamide et les composés analogues.

En traitant la naphtaline par l'acide nitrique, M. Laurent a obtenu une première combinaison $C^{40} H^{14} Az^2 O^4$, qui se forme évidemment en vertu de la formule qui suit :

$$C^{40} H^{16} + Az^2 O^5 = C^{40} H^{14} Az^2 O^4 + H^2 O$$

Cette combinaison, qui est neutre, peut reproduire de l'acide nitrique et de la naphtaline sous l'influence des alcalis hydratés.

Traitée de nouveau par l'acide nitrique, elle donne un composé fort curieux, qui renferme $C^{40}\ H^{12}\ Az^{4}\ O^{8}$, lequel résulte évidemment de la réaction suivante :

$$C^{40}\ H^{16} + Az^{2}\ O^{10} = H^{4}\ O^{2} + C^{40}\ H^{16}\ Az^{2}\ O^{8}$$

Traitée par les alcalis hydratés, cette nouvelle substance régénère encore de la naphtaline et de l'acide nitrique.

Il résulte clairement de ces faits et de quelques observations analogues, que le principe d'action mis en jeu dans la production de l'oxamide, se reproduit pour beaucoup d'autres composés de nature à se produire entre les acides et des composés hydrogénés quelconques.

Ce que l'on peut voir de plus général dans les faits déjà connus, c'est que la formation des combinaisons de cette espèce a lieu de préférence quand les deux corps mis en présence sont anhydres, ou au moins l'un des deux. Quelle que soit la cause qui empêche les deux corps de contracter une union pure et simple, il est certain qu'il s'opère un commencement de combustion entre certains de leurs principes sans que l'harmonie des autres molécules en soit troublée. De telle sorte, qu'en restituant les atomes soustraits d'abord, les composés primitifs reprennent naissance.

On trouvera peut-être quelque jour, qu'il faut classer au rang des combinaisons de cette espèce, quelques uns des corps qui prennent naissance sous l'influence de la chaleur, et dont nous parlerons plus loin.

Bornons-nous, pour le moment, à constater comme un fait, que les combinaisons très-riches en molécules positives, telles que l'hydrogène et celles qui renferment beaucoup de molécules négatives, telles que l'oxigène, le chlore, etc., en réagissant, sous certaines conditions, et particulièrement quand elles sont pures et que la tempé-

rature est élévée, peuvent perdre des quantités proportionnelles de leurs élémens, à l'état d'eau, d'acide hydrochlorique, etc., par l'effet d'une véritable combustion. Comme la restitution de l'eau, de l'acide hydrochlorique ou en général du produit ainsi formé régénère les substances primitives, les composés de cette nature peuvent, en certains cas, être moins faciles à reconnaître qu'on ne serait porté à le supposer au premier abord.

2967. *Théorie des substitutions.* En examinant avec soin l'action du chlore sur divers corps, j'ai été conduit à poser les règles suivantes :

1° Quand un corps hydrogéné est soumis à l'action déshydrogénante du chlore, du brôme, de l'iode, de l'oxigène, etc., par chaque atome d'hydrogène qu'il perd, il gagne un atome de chlore, de brôme ou d'iode, ou un demi-atome d'oxigène ;

2° Quand le corps hydrogéné renferme de l'oxigène, la même règle s'observe sans modification;

3° Quand le corps hydrogéné renferme de l'eau, celle-ci perd son hydrogène sans que rien le remplace, et à partir de ce point, si on lui enlève une nouvelle quantité d'hydrogène, celle-ci est remplacée comme précédemment.

Depuis que j'ai été conduit à poser ces règles, j'en ai essayé l'application à tous les phénomènes qui me sont connus, et je n'ai rencontré aucun fait qui ne fût d'accord avec elles.

Je vais en citer quelques uns, en suivant l'ordre le plus simple :

1° On sait que l'acide oxalique, sous l'influence de l'acide nitrique, se convertit en entier en acide carbonique. D'après la formule $C^4 O^3, H^2 O$ de l'acide oxalique, on voit que les deux atomes d'hydrogène appartenant à l'eau sont enlevés sans être remplacés, et qu'il reste $C^4 O^4$ ou bien de l'acide carbonique.

Si l'acide oxalique avait la formule admise par M. Dulong, $C^4 O^4 H^2$, ma règle ne s'y appliquerait plus, et il devrait se faire le composé $C^4 O^5$;

2° L'acide formique, sous l'influence des oxides de mercure et d'argent, se convertit en acide carbonique, et la formule $C^4 H^2 O^3$ montre, en effet, qu'en perdant H^2, il doit gagner O, ce qui laisse $C^4 O^4$, ou bien de l'acide carbonique ;

3° L'alcool, soumis à l'action désoxidante de l'air, se convertit en acide acétique. L'acide chlorique, en l'oxidant, produit le même effet. En admettant que l'alcool renferme $C^8 H^8, H^4 O^2$, l'oxigène doit porter son action de préférence sur l'hydrogène carboné, et s'il enlève H^4, il les remplace par O^2. Il en résulte donc $C^8 H^8 O^4$, c'est-à-dire, de l'acide acétique hydraté, qui se représente par $C^8 H^6 O^3 + H^2 O$, et en supposant que l'eau formée s'unisse elle-même à l'acide, on aurait $C^8 H^6 O^3 + H^6 O^3$, ce qui donnerait l'acide acétique au maximum de densité ;

4° L'alcool, traité par le peroxide de manganèse et l'acide sulfurique, se convertit en acide formique. Or, si dans $C^8 H^8, H^4 O^2$, nous enlevons par cette oxidation énergique H^8 tout entier, il faudra O^4 pour le remplacer. On aura donc ainsi en définitive $C^8 H^4 O^6$, c'est-à-dire, deux atomes d'acide formique anhydre ;

5° La liqueur des Hollandais $C^8 H^8 Ch^4$ se décompose au soleil sous l'influence du chlore, et perd tout son hydrogène. Elle doit gagner Ch^8, et produire le chlorure de carbone $C^8 Ch^4$ que M. Faraday a obtenu par ce moyen ;

6° L'acide hydrocyanique, soumis à l'action du chlore, perd tout son hydrogène. Ainsi la formule Cy H doit se convertir en Cy Ch, ce qui a lieu, comme on le sait, dans la formation du chlorure de cyanogène et des corps analogues ;

7° L'huile d'amandes amères $C^{28} H^{10} O + H^2$, étant exposée à l'air, perd H^2, et doit gagner O en consé-

quence, et se convertir en acide benzoïque C^{28} H^{10} O^{3}; ce qui a lieu;

Traitée par le chlore, la même huile doit donner C^{28} H^{10} O^{2}, Ch^{2}, ce qui est conforme aux faits;

8° L'huile essentielle de cannelle C^{36} H^{18} O^{2}, se convertit par l'action de l'air ou de l'oxigène en acide cinnamique C^{36} H^{14} O^{3}. Elle perd ainsi H^{2} et gagne précisément O, comme l'indiquait la théorie.

Soumise à l'action du chlore, elle donne naissance à une combinaison cristallisée qui renferme C^{36} H^{8} Ch^{8} O^{2}, en perdant H^{8} et gagnant Ch^{8}, ce qui s'accorde avec les règles que nous adoptons ici.

9° Le sucre étant formé, selon notre théorie des éthers, de manière à représenter l'éther carbonique, sa composition serait C^{4} O^{4}, H^{8} C^{8}, H^{2} O. On sait que l'acide nitrique le convertit en acide oxalique, ce qui revient à dire que H^{8}, étant remplacé par O^{4}, et que H^{2} disparaissant sans remplacement, il doit rester de l'acide oxalique. On a, en effet, C^{12} O^{9}, qui feraient trois atomes d'acide oxalique.

Le sucre ne se prêterait pas à cette explication, si l'on admettait avec M. Berzelius qu'il renferme C^{26} H^{21} O^{10}. Il ne s'y prêterait pas non plus, si on supposait qu'il ne contient point d'eau;

10° Si l'alcool a pour formule C^{8} H^{8}, H^{4} O^{2}, le chlore peut enlever H^{4}, sans les remplacer, en sorte que l'alcool sera converti en éther acétique C^{8} H^{8} O^{2}, ce qui arrive en effet. A partir de ce terme, chaque atome d'hydrogène enlevé sera remplacé par un atome de chlore, et sans nous occuper ici des composés intermédiaires, nous dirons qu'il se forme du chloral C^{8} H^{2} O^{2} Ch^{6}., où l'on trouve l'exacte application de la règle. C'est l'analyse de ce corps qui a conduit à l'établir.

11° L'esprit pyroacétique est produit par la décomposition de l'acide acétique anhydre. Il se forme quand on distille un acétate, en vertu de la réaction suivante:

$$C^8 H^6 O^3 + RO = C^6 H^6 O + RO, C^2 O^2.$$

L'acide acétique se convertit donc en esprit et en acide carbonique. Il paraît bien probable, d'après sa formation et ses propriétés, que l'esprit pyro-acétique ne contient pas d'eau.

En effet, quand on le traite par le chlore, il perd H^2, et gagne Ch^2, formant ainsi la combinaison.

$$C^6 H^4 O Ch^2.$$

2968. Si l'ensemble de ces faits était suffisant pour justifier les règles que nous avons posées plus haut, il deviendrait clair que l'alcool a pour formule $C^8 H^8$, $H^4 O^2$, et alors, toute la théorie des éthers serait démontrée.

Si l'on voulait, au contraire, regarder la théorie des substitutions comme non avenue, et s'expliquer la concordance des faits avec cette théorie, comme un simple jeu du hasard, il y aurait encore un enseignement utile à tirer de cette discussion. En effet, si l'on n'eût pas pris la théorie des éthers pour guide, on se fût difficilement tiré de l'étude des corps complexes qui ont servi de base à la théorie des substitutions, et si cette dernière peut sembler hasardée, du moins est-il que les faits sur lesquels elle s'est établie sont acquis à la science.

Les théories ont donc cet avantage, qu'elles obligent à étudier scrupuleusement tous les faits qui les contrarient, jusqu'à ce qu'il soit prouvé que ces faits sont mal vus, ou que la théorie doit être modifiée. Dans une science sans théorie, telle qu'a été jusqu'à ces derniers temps la chimie organique, les faits inexacts peuvent se multiplier à l'aise, car rien ne met sur la voie des erreurs, et il faut attendre du hasard la découverte des vérités de fait, que la théorie conduit à chercher et enseigne à découvrir.

2969. On pourrait être porté, d'après ce qui précède, à comparer les corps gras à de véritables éthers; mais, jusqu'à présent, il ne semble pas qu'on puisse le faire d'une

manière absolue. Nous avons déjà donné la formule de la stéarine.

$$C^{140} H^{134} O^{5} + C^{6} H^{6} O^{2}.$$

Mais $C^{6} H^{6} O^{2}$, représentent deux atomes de glycérine, dont l'atome serait $C^{3} H^{3} O$. Reste à savoir si ce composé doit être considéré comme un oxide, ou comme un hydrate. Dans ce dernier cas, sa formule deviendrait $C^{3} H, H^{2} O$. Nous n'avons aucune expérience qui permette de choisir entre ces deux suppositions.

L'analogie ferait pencher cependant pour la dernière, quand on voit que la cétine se compose d'acides anhydres combinés avec un carbure d'hydrogène qui paraît pur et isomérique avec l'hydrogène bicarboné.

Considérée sous ce point de vue, la théorie des corps gras exige donc quelques expériences pour se compléter, et elles sont faciles maintenant que M. Chevreul en a posé les bases sur des faits observés et discutés avec tant de soin. Si les lois de substitution sont justes, il faudra soumettre, par exemple, la glycérine et l'éthal à l'action du chlore et en étudier les produits.

2969. Le lecteur ne perdra pas de vue que dans tous les exemples qui précèdent, on ne s'est pas laissé guider par les résultats de l'analyse pris isolément, et qu'on a toujours eu soin de les étudier en vue des réactions fondamentales de chaque substance. C'est le seul moyen d'arriver à des règles qui groupent les corps d'après une analogie vraie, celle de leurs réactions.

La chimie organique, si riche en faits de détails, manque entièrement de ces règles générales. La plupart de celles qui sont données pour telles, dans les traités de chimie, sont de pures illusions, dont il est facile d'expliquer la cause, et d'indiquer la source.

En effet, quand on a voulu se rendre compte d'une manière générale, de l'effet des divers agens chimiques, on

a presque toujours employé le bois, le sucre, l'amidon, la gomme; et, pour les matières azotées, l'albumine, la fibrine, la chair, le sang, etc.; or, parmi ces substances, les unes doivent être exclues du domaine de la chimie pure; et les autres appartiennent toutes au même type : de sorte que les réactions observées nous conduisent à une généralité qui n'est applicable qu'à ce type, et nullement à d'autres. C'est comme si, d'après les réactions propres aux métaux alcalins, on voulait poser des règles pour l'ensemble des métaux.

Ces règles de réactions doivent pourtant précéder toutes les théories; celles-ci viennent ensuite pour les interpréter. Ainsi, la marche à suivre dans l'étude de la chimie organique est bien tracée : Multiplier les analyses, suivre avec soin l'étude des réactions dans tous leurs détails, et lier les deux classes de faits par une vue d'ensemble. Il résultera de cette marche beaucoup de théories partielles, qui bientôt se rattachant entre elles, finiront par former un corps de doctrine.

2970. *Théorie des combinaisons benzoïques.* Les recherches de M. Robiquet qui avaient fait connaître des faits du plus haut intérêt pour la théorie des composés qui vont nous occuper, ne formaient pourtant pas un corps de doctrine. C'est MM. Vôhler et Liebig, qui ont établi sur des analyses rigoureuses les bases de cette théorie, à laquelle il ne manque plus qu'une extension propre à y faire rentrer des composés, dont la nature intime nous échappe encore. Voici les faits principaux :

1° L'huile d'amandes amères débarrassée d'acide hydrocyanique, est un composé capable d'absorber l'oxigène, et de se convertir tout entier en acide benzoïque.

2° Sous l'influence des alcalis hydratés, elle fournit de l'acide benzoïque, en dégageant de l'hydrogène.

3° Elle éprouve de la part du chlore une action qui la convertit en un corps renfermant du chlore, et propre à

réagir sur l'eau en donnant naissance à des acides hydrochlorique et benzoïque.

4° Dans ce composé, le chlore peut être remplacé par de l'iode, du soufre, du cyanogène, etc., et les composés qui en résultent agissent sur l'eau d'une manière analogue.

5° L'ammoniaque, en agissant sur le composé chloré, produit de l'hydrochlorate d'ammoniaque, et une combinaison nouvelle de la famille des amides.

6° L'alcool, en présence du même corps, fournit de l'acide hydrochlorique et de l'éther benzoïque.

Tous ces faits s'expliquent par la théorie qui sera discutée plus loin. Il en est d'autres, dont elle ne peut encore nous donner la clef, et que nous allons citer à leur tour.

1° L'huile d'amandes amères ne préexiste pas; elle ne se forme que par le concours de l'eau.

2° Les amandes traitées par l'alcool, donnent un produit particulier, azoté, l'amygdaline ; ellepeut fournir de l'huile d'amandes ou de l'acide benzoïque, sous l'influence de l'acide nitrique.

3° L'urine des animaux herbivores contient un acide azoté, l'acide hyppurique, qui, sous diverses influences, se convertit en acide benzoïque.

2971. Pour le moment, il faut donc se borner à l'examen des faits explicables. Voici les formules données par MM. Wôhler et Liebig.

$C^{28} H^{10} O^{2}$ — Radical inconnu... benzoyle.
$C^{28} H^{10} O^{2} + H^{2}$ — Hydrure de benzoyle. Huile d'amandes.
$C^{28} H^{10} O^{2} + Ch^{2}$— Chlorure de benzoyle.
$C^{28} H^{10} O^{2} + Cy^{2}$ — Cyanure de benzoyle.
$C^{28} H^{10} O^{2} + S$ —Sulfure de benzoyle.
$C^{28} H^{10} O^{2} + O$ — Acide benzoïque anhydre.
$C^{28} H^{10} O^{2} + O + H^{2} O$ — Acide benzoïque sublimé.

$C^8 H^8 + (C^{28} H^{10} O^2 + O) + H^2 O$ — Ether benzoïque.

$C^{28} H^{10} O^2 + Az^2 H^4$ — Benzamide.

Envisagé sous le point de vue que ces formules tendent à exprimer, il paraîtrait que le benzoyle doit être comparé à l'oxide de carbone, et le chlorure de benzoyle à l'acide chloroxicarbonique, de même que l'acide benzoïque correspondrait à l'acide carbonique, ou plutôt à l'acide oxalique. Dès-lors, on est conduit à admettre

$C^{28} H^{10}$ — Benzogène

$C^{28} H^{10} O^2$ — Oxide de benzogène, formant un nouveau radical analogue à l'oxide de carbone.

Ce qui suppose l'existence d'un carbure d'hydrogène particulier, sans modifier, toutefois, les formules posées plus haut.

2972. Mais on peut exprimer tous ces faits d'une manière bien différente, en établissant les formules de ces divers corps de la manière suivante :

$C^{28} H^{10}$ sera le radical benzoïque.

En supposant que ce radical puisse, comme l'azote, former un alcali en s'unissant à six volumes d'hydrogène, on aura pour l'hydrure de benzoyle,

$C^{28} H^{10}, H^6 + 2\, C^{28} H^{10} O^3$

Le chlorure, le sulfure, le cyanure, seront représentés par :

$C^{28} H^{10} Ch^6 + 2\, C^{28} H^{10} O^3$

$C^{28} H^{10} Cy^6 + 2\, C^{28} H^{10} O^3$

$C^{28} H^{10} S^3 + 2\, C^{28} H^{10} O^3$

Ce qui en fait des benzoates de chlorure, de sulfure ou de cyanure, identiques avec le bichromate de chlorure de potassium, découvert par M. Péligot.

Quant aux autres formules, elles seront tout simplement :

$C^{28} H^{10} O^3$ — Acide benzoïque anhydre.
$C^{28} H^{10} O^3, H^2 O$ — Acide hydraté.
$C^{28} H^{10} O^3, C^8 H^8, H^2 O$ + Ether benzoïque.
$C^{28} H^{10} O^2, Az^2 H^4$ — Benzamide.

Ainsi, dans les faits connus, on ne voit rien qui puisse conduire à choisir positivement entre les radicaux supposés.

$C^{28} H^{10} O^2$ Benzoyle.
$C^{28} H^{10}$ Benzogène.

Et l'on ignore même, si dans les composés étudiés jusqu'ici, c'est sous la première ou sous la seconde de ces formes que le radical s'y trouve. On peut conclure, avec certitude, de ces rapprochemens, que les combinaisons benzoïques déjà étudiées laissent le champ libre au moins, à trois théories différentes ; et qu'on doit attendre de nouvelles observations, avant de se prononcer sur leur nature. Toutefois, par suite des observations de MM. Wöhler et Liebig, cette partie est une des plus avancées de la chimie organique.

2973. Il résulte de cette discussion, si je ne m'abuse, que, si l'on veut jeter toutes les combinaisons organiques au même moule, on se trompera, peut-être. Ceux qui essaieront de tout rapporter à la théorie des oxides, ceux qui verront partout des carbures d'hydrogène hydratés, tomberont dans la même erreur que si on s'obstinait à chercher de l'oxigène dans l'ammoniaque, et de l'hydrogène dans la potasse. Entre les personnes qui prennent intérêt à la théorie des combinaisons organiques, la question qui s'agite maintenant, est précisément de cet ordre.

Arrivés à ce point, les chimistes seront bientôt d'accord,

et l'on ne tardera point à se convaincre qu'il y a des oxides et des hydrures en chimie organique, comme il y en a dans la chimie minérale, qu'ils se ressemblent en certains points et diffèrent en d'autres, et qu'à chaque groupe, il faut sa théorie à part.

Si l'on voulait, par exemple, expliquer tous les faits de la chimie organique, en supposant que les substances quelles renferment sont toutes formées d'après les lois que la théorie des éthers nous indique, on tomberait probablement dans l'erreur. Il en serait de même, sans doute, si, à l'exemple de M. Berzélius, on admettait que dans toutes les matières organiques oxigénées, l'oxigène s'y trouve comme élément négatif et oxidant, et jamais à l'état d'eau.

Une théorie générale des combinaisons organiques n'est donc guère chose proposable aujourd'hui. Celui qui découvrirait, par une vue quelconque, le mode d'après lequel il convient d'envisager les composés organiques en général, livrerait à la discussion des chimistes, une opinion sans preuves, qui probablement ne serait que d'une faible autorité sur leurs conceptions de détails.

Je crains qu'il n'en soit ainsi, par exemple, d'une loi proposée récemment et qui consiste à dire

« Que deux corps composés ne peuvent s'unir que lorsqu'ils renferment un élément commun, ou du moins un élément isomorphe. »

Je ne puis en discuter la valeur, l'auteur s'étant borné à l'énoncer. Il est évident que les combinaisons salines les mieux connues et les plus nettes satisfont à cette condition et que les composés qui s'en écartent sont généralement moins bien connus.

Or, et c'est précisément ce que j'ai avancé plus haut, de quel poids sur les théories organiques, peut être une règle qui exigera pour être démontrée, plus de temps qu'il n'en faut à la chimie organique pour s'asseoir, elle-même, sur

des bases fixes ? Et comment consentir à plier nos idées à des formules empiriques de cette nature, quand tout nous prouve que l'étude de la chimie organique est précisément la seule qui puisse nous conduire à découvrir les lois les plus fondamentales des combinaisons.

Il ne faut donc pas, dans ces matières obscures, adopter une opinion exclusive, mais, bien au contraire, il sera certainement plus profitable à la découverte de la vérité, de recevoir avec bienveillance toutes les opinions; de les comparer dans un esprit de critique impartiale, et surtout, d'éviter toute application générale d'un point de vue qui aura paru très-convenable pour un cas particulier.

Si le lecteur a bien compris mes doutes, il partagera mes espérances dans l'avenir, et il demeurera convaincu que l'immense travail qui nous reste à faire, exige le concours et les efforts consciencieux de tous les chimistes; ce sont les faits qui nous manquent, et il y a des faits à découvrir et une part de gloire à acquérir pour tous ceux qui voudront se mettre à l'œuvre.

2974. *Théorie des corps pyrogénés.* On désigne sous le nom de corps pyrogénés et en particulier d'acides pyrogénés, des substances résultant de l'action du feu sur certaines matières organiques. Leur formation est soumise à des règles, long-temps méconnues, mais récemment fixées de la manière la plus heureuse, par M. Pelouze, dont nous allons grouper ici les principaux résultats, à ce sujet.

Quand on chauffe un corps organique pur, il arrive une époque à laquelle il ne peut plus résister à l'action dissociante de la chaleur. Dès lors, ses molécules les plus antagonistes se combinent pour former un composé binaire, et le reste des élémens constitue un composé plus stable, puisqu'il a perdu deux corps dont la tendance à s'unir d'une façon plus intime, menaçait, sans cesse, pour ainsi dire de destruction le composé primitif.

M. Pelouze s'est assuré que cette modification donne

généralement naissance à de l'eau ou à de l'acide carbonique dans les corps ternaires dont il s'est occupé. Ces produits sont, en effet, ceux qui doivent résulter de la combustion du carbone et de l'hydrogène aux dépens de l'oxigène appartenant à la substance soumise à l'action de la chaleur.

Quand une matière organique est parvenue au degré où sa décomposition pyrogénée peut s'effectuer et qu'on la maintient à cette température, le phénomène s'accomplit sans trouble. En dépassant ensuite ce premier terme et l'élevant peu à peu, on peut en rencontrer un second où s'opère encore une nouvelle combustion et où il se forme un nouveau produit pyrogéné.

2975. Il peut même en résulter un contraste remarquable par la grande différence des produits pyrogénés obtenus et la petite distance, qui sépare les températures auxquelles ils se sont formés.

A la température de 215°, par exemple, l'acide gallique se convertit en acide carbonique et acide pyrogallique, en vertu de la réaction suivante :

$$C^{14} H^6 O^5 = C^2 O^2 + C^{12} H^6 O^3.$$

Tandis que si la température est portée brusquement à 250°, on obtient à la fois de l'acide carbonique, de l'eau et de l'acide métagallique, sans qu'il apparaisse la moindre trace d'acide pyrogallique. La formule suivante exprime ces derniers résultats :

$$C^{14} H^6 O^5 = C^2 O^2 + H^2 O + C^{12} H^4 O^2.$$

Beaucoup d'exemples viennent appuyer ces premières observations.

Ainsi l'acide malique se convertit en eau et en acide maléique, suivant la formule

$$C^8 H^4 O^4 = H^2 O + C^8 H^2 O^3.$$

L'acide méconique se change en deux acides nouveaux, l'acide métaméconique et l'acide pyroméconique à des températures déterminées et selon des formules d'accord avec les précédentes.

$C^{14} H^4 O^7 = C^2 O^2 + C^{12} H^2 O^5$ acide métaméconique,
$C^{14} H^4 O^7 = C^4 O^4 + C^{10} H^4 O^3$ acide pyroméconique.

Ainsi, l'on peut dire que si l'on trouvait moyen de restituer à ces produits pyrogénés l'eau ou l'acide carbonique qu'ils ont perdus, on ferait reparaître les substances qui leur ont donné naissance.

2976. Quand on voit se dégager de l'eau ou de l'acide carbonique, avec tant de facilité, du sein d'une matière organique qui se change en une autre parfaitement pure, on est tenté de croire que cette eau ou cet acide préexistaient et qu'ils ont été séparés par la chaleur. Je ne pense pas qu'il en soit ainsi, et je crois, au contraire, que ces corps proviennent de l'action réciproque de deux composés préexistans dans la matière, qui ont agi l'un sur l'autre, à la façon de l'acide oxalique et de l'ammoniaque, dans la production de l'oxamide.

En effet, si, par exemple, on peut dire en faveur de la préexistence de l'acide carbonique, que l'acide méconique, en perdant un atome d'acide carbonique, perd précisément la moitié de sa capacité de saturation, on trouve dans la même série une preuve certaine de la nullité de cet argument. En perdant deux atomes d'acide carbonique, l'acide méconique devrait fournir un corps neutre ou moins acide que le précédent; au contraire, il fournit un acide deux fois plus énergique.

Ce serait donc, je pense, une fausse route que celle qui nous conduirait à chercher si l'acide carbonique ou l'eau dégagés dans ces réactions préexistaient dans les composés qui les ont fournis. Ces matières se sont formées manifestement dans la plupart des cas.

Mais, il serait d'une haute importance de rechercher en vertu de quelles règles, il se forme de l'eau ou de l'acide carbonique, de trouver pourquoi le carbone se brûle avant l'hydrogène, l'hydrogène avant le carbone, ou pourquoi encore ils se brûlent simultanément.

Il n'est pas douteux qu'en comparant entre elles des substances bien choisies, on parviendrait à établir d'une manière à peu près certaine, quel est l'état primordial du carbone ou de l'hydrogène qui détermine ces combustions intestines, et l'on rendrait par cette découverte un service d'une haute importance à la chimie organique.

En rapprochant ces phénomènes de ceux que présente la production des amides, je ne crois pas me tromper. Je

donne même, par ce rapprochement, la mesure de l'intérêt qu'ils me semblent offrir, car je fais assez voir que j'admettrais l'existence d'une série d'amides formées par la perte d'un composé d'oxigène et de carbone.

CHAPITRE IV.

ACIDES *organiques volatils.*

2977. Les considérations qui précédent, les seules qu'il soit possible d'offrir aujourd'hui sur l'ensemble de la chimie organique, nous sont déjà de quelque utilité dans l'étude de ce premier groupe; mais leur application deviendra plus fréquente encore par la suite.

Nous réunissons dans ce chapitre les acides suivans:

Acide oxalique	$C^4 O^3$
— mellique	$C^8 O^3$
— croconique	$C^{10} O^4$
— formique	$C^4 H^2 O^3$
— acétique	$C^8 H^6 O^3$
— lactique	$C^{12} H^8 O^4$
— benzoïque	$C^{28} H^{10} O^3$
— succinique	$C^8 H^4 O^3$
— subérique	$C^{16} H^{12} O^3$
— camphoriq.	$C^{20} H^{16} O^5$.

A ces principaux acides nous avons joint quelques acides analogues, mais moins connus, et tous les corps qui dérivent ou qui se rapprochent de ces matières principales. Nous avons cherché à réunir tous les corps qui dérivent d'un même radical, persuadés que c'est là le seul moyen de rendre leur étude facile et d'en faire comprendre l'intérêt.

ACIDE OXALIQUE.

SCHÉELE, *Opuscules*, tom. II, pag. 187.
BERGMANN, *Opuscules*, tom. I, pag. 251.
BÉRARD, *Ann. de chimie*, tom. LXXIII, pag. 263.
BERZÉLIUS, *Ann. de chimie*, tom. XCIV, pag. 185; et *Ann. de ch. et de ph.*, tom. XVIII, pag. 155.
VOGEL, *Journ. de Schweiger*, t. II, pag. 435, et t. VII, pag. 1.
DOEBEREINER, *Ann. de chim. et de ph.*, t. XIX, p. 83.
DULONG, *Mém. de l'Instit.* année 1833.
GAY-LUSSAC, *Ann de chim. et de physiq.* t. XLI, p. 398.
BOUSSINGAULT, *Ann. de chim. et de physiq.* tom. LIV, pag. 263.

2978. Parmi les acides végétaux, l'acide oxalique, dont la découverte est due à Schéele, est un de ceux qui méritent le plus de fixer l'attention du chimiste. Sa puissance est comparable à celle des acides minéraux les plus forts; il agit énergiquement sur l'économie animale ; une foule de réactions diverses peuvent lui donner naissance, et la nature nous l'offre dans des circonstances variées.

Comme il ne renferme que de l'oxigène et du carbone, et que le carbone y est à un état d'oxidation inférieur à celui auquel il se trouve dans l'acide carbonique, on a proposé de l'appeler *acide carboneux*. Mais, son origine organique et ses propriétés empêchent de le placer parmi les acides minéraux, tant que la question générale des corps organiques restera indécise. Le nom d'acide *saccharin*, sous lequel on le désignait autrefois, rappelle qu'on peut le former par l'action oxidante de l'acide nitrique sur le sucre. Mais, l'acide oxalique n'est pas le résultat de l'oxidation pure et simple du sucre ; il se forme de l'eau dans la réaction.

L'acide oxalique, de même qu'un certain nombre d'acides minéraux, n'a jamais été obtenu pur; il est toujours combiné avec de l'eau ou avec des bases.

Quand on fait cristalliser ses dissolutions, l'acide que l'on en retire retient de l'eau de cristallisation, que la chaleur peut lui enlever. Après avoir été desséché, il reste encore combiné avec une certaine quantité d'eau, qu'on ne peut lui ôter sans l'unir aux bases. L'acide oxalique ne peut donc être obtenu à l'état *sec* ou anhydre, que dans ses sels.

L'acide oxalique cristallise en prismes quadrilatères incolores et transparens, terminés par des sommets dièdres. Ils s'effleurissent à l'air libre, en perdant leur eau de cristallisation. Mis en contact avec l'eau, ils se brisent, en produisant un léger bruit, qui est toujours accompagné d'un dégagement de gaz, comme si, en se formant, les cristaux avaient emprisonné quelque gaz emprunté aux produits de la réaction qui fournit l'acide oxalique. Huit parties d'eau froide en dissolvent une d'acide oxalique desséché. La présence de l'acide nitrique, l'élévation de température, augmentent beaucoup sa solubilité. Il est soluble aussi dans l'alcool. Pour l'obtenir en beaux cristaux, il faut même le dissoudre dans l'alcool aqueux. Il se dissout, sans s'altérer, dans l'acide sulfurique et dans l'acide nitrique, quand ils sont étendus d'eau.

La saveur de l'acide oxalique est très-aigre. Sa dissolution dans l'eau, même très-étendue, rougit fortement la teinture de tournesol.

Quand on chauffe l'acide oxalique, il fond dans son eau de cristallisation, puis il se décompose ou se volatilise en plus ou moins forte proportion, selon la température. Chauffé à 115° dans une cornue, il se décompose avec une ébullition due au dégagement de l'acide carbonique et de l'oxide de carbone, qui se forment dans le rapport de 6 volumes à 5. Il se distille en même temps

de l'acide formique, et il se sublime des cristaux déliés, qui se déposent en couche mince, et qui consistent en acide oxalique peu hydraté. Il reste dans la cornue une petite quantité de charbon. Quand on le fait passer dans un tube incandescent, il se produit de l'acide carbonique, de l'oxide de carbone, de l'hydrogène carboné, un très-léger dépôt de charbon, et une quantité presque inappréciable de matière huileuse.

L'acide oxalique est inaltérable à l'air. Il l'est aussi dans une atmosphère de chlore, même sous l'influence solaire et pendant un contact de plusieurs mois. L'acide hydrochlorique le dissout sans l'attaquer. L'acide nitrique concentré lui cède une partie de son oxigène pour le faire passer à l'état d'acide carbonique. Quand on le met en contact avec 20 ou 25 fois son poids d'acide sulfurique concentré, et qu'on chauffe doucement le mélange, il est décomposé très-rapidement en gaz acide carbonique et gaz oxide de carbone, qui se dégagent à volumes égaux, tandis que l'acide sulfurique retient, sans se colorer en aucune sorte, l'eau qui était combinée avec l'acide oxalique.

Le peroxide de manganèse, l'oxide puce de plomb, le peroxide de cobalt, le peroxide de nickel, l'acide chromique, détruisent une partie de l'acide oxalique avec lequel on les fait bouillir, et le font passer à l'état d'acide carbonique. Ces oxides ramenés, en même temps, à un état d'oxidation inférieur, se combinent avec la partie non décomposée de l'acide. L'acide oxalique réagit sur le chlorure d'or en dissolution, et donne à la simple ébullition, un dégagement d'acide carbonique, et un dépôt d'or métallique.

2979. L'acide oxalique est formé d'oxigène et de vapeur de carbone, dans le rapport de 3 volumes à 4. Ce rapport peut se conclure des produits de la décomposition qu'en opère l'acide sulfurique, en lui enlevant l'eau nécessaire à la réunion de ses élémens. On peut le déduire

aussi de la quantité d'or dont l'acide oxalique opère la réduction. Ainsi l'acide oxalique sec, tel qu'il existe dans l'oxalate de plomb, par exemple, est composé de

4 at. carbone	153,04	ou bien	33,77
3 at. oxigène	300.00		66,23
	453,04		100,00

L'acide oxalique desséché renferme

1 at. acide oxalique sec	453,04	ou bien	80,10
2 at. eau	112,48		
	565,52		100,00

Enfin l'acide oxalique cristallisé par voie aqueuse, est formé de

1 at. acide oxalique sec	453,04	ou bien	57,30
6 at. eau	337,44		42,70
	790,48		100.00

L'acide oxalique est bien plus puissant que l'acide carbonique, quoique celui-ci soit un acide plus oxigéné du même radical ; ce qui porterait à croire qu'il n'est pas formé simplement de carbone et d'oxigène ; mais de nombreuses expériences établissent avec certitude sa composition telle que nous l'avons donnée. M. Dulong fait disparaître cette difficulté, en considérant l'acide oxalique comme un hydracide formé d'hydrogène et d'acide carbonique. D'après lui, l'acide desséché est donc le véritable acide oxalique ou hydro-carbonique. L'acide cristallisé est de l'acide hydro-carbonique hydraté. L'acide sec, plus l'oxigène de la base à laquelle il est combiné, ferait de l'acide carbonique, qu'il suppose uni immédiatement avec le métal dans les oxalates.

Ces idées s'accordent avec la composition des oxalates : car, dans ces sels, il y a trois fois la quantité d'oxigène de la base dans la quantité d'acide qui la sature,

ce qui fait, en tout, 4 atomes d'oxigène pour 4 atomes de carbone. La plupart des propriétés de l'acide oxalique peuvent très-bien s'expliquer dans cette hypothèse. L'acide nitrique brûlerait l'hydrogène de l'hydracide en dégageant de l'acide carbonique, comme il le fait avec l'acide hydrochlorique en mettant du chlore en liberté. Le chlorure d'or, en enlevant l'hydrogène par son chlore, produirait un effet pareil. L'action des oxides singuliers serait tout-à-fait comparable à celle du peroxide de manganèse sur l'acide hydrochlorique. On se rend, au reste, très-bien compte de ces phénomènes, en regardant l'acide oxalique comme un oxacide; et de plus, quand on le considère comme un hydracide, il est difficile de s'expliquer pourquoi l'acide carbonique n'est pas chassé, par le chlore, de sa combinaison avec l'hydrogène.

Les formules suivantes expriment ces deux opinions :

		M. Dulong.
Acide sec	$C^4 O^3$	n'existe pas.
Id. hydraté	$C^4 O^3, H^2 O$	$C^4 O^4, H^2$
Id. cristallisé	$C^4 O^3, H^6 O^3$	$C^4 O^4, H^2 + H^4 O^2$
Oxal. de plomb	$C^4 O^3, Pb O$	$C^4 O^4, Pb.$

2980. On peut former l'acide oxalique par divers moyens.

La potasse et la soude hydratées produisent des oxalates, avec un grand nombre de matières végétales, sous l'influence d'une chaleur de 200 degrés, et en agissant sans le contact de l'air, d'après les recherches de M. Gay-Lussac.

Le sucre, l'amidon, le ligneux, la soie, la laine, et, en un mot, la plupart des matières organiques, forment de l'acide oxalique, quand on les traite avec une quantité convenable d'acide nitrique. En général, on préfère le sucre, quand on veut l'obtenir pur avec facilité. Avec 3 parties de sucre et 30 d'acide nitrique à 1,12 de densité, on peut produire une partie d'acide oxalique. Il faut chauffer d'abord avec ménagement, puis faire bouillir le

mélange, et évaporer la liqueur, jusqu'à consistance presque sirupeuse. Le dégagement de gaz carbonique et de vapeurs nitreuses est très-abondant. Celles-ci peuvent être employées pour la conversion du soufre en acide sulfurique. Les cristaux que l'on retire doivent être égouttés et soumis à une seconde cristallisation. Si, dans ce traitement, on faisait usage d'une trop grande quantité d'acide nitrique, on ferait passer le sucre à l'état d'acide carbonique. Si l'on en employait trop peu, on formerait de l'acide oxalhydrique au lieu d'acide oxalique.

M. Robiquet conseille l'emploi du procédé suivant, comme lui ayant fort bien réussi. On fait chauffer dans des cornues tubulées, 24 p. de fécule avec 72 p. d'acide nitrique. Quand l'action est terminée, on ajoute 24 p. d'acide. On soumet ensuite le liquide à la cristallisation : on en retire environ 5 p. d'acide oxalique. On verse sur les eaux mères 24 p. d'acide nitrique en plusieurs fois; et, en faisant cristalliser de nouveau, on obtient 2 p. d'acide oxalique. On réitère encore deux fois cette manœuvre. De cette manière, avec 24 p. de fécule et 144 p. d'acide nitrique, on obtient 12 p. d'acide oxalique à peu près.

L'avantage qu'on trouve à faire agir, à diverses reprises, l'acide nitrique sur la substance, consiste en ce que cet acide réagit bien moins aisément sur l'acide oxalique déjà formé. Il est vrai que dans les premières liqueurs il y a beaucoup d'acide oxalhydrique; mais sa présence n'a pas d'inconvénient, puisqu'il ne cristallise pas, et qu'il se convertit facilement lui-même en acide oxalique, par l'action d'une nouvelle addition d'acide nitrique. Il est hors de doute que cette action graduée de l'acide nitrique doit être adoptée. En instillant, peu à peu, l'acide dans la cornue, à mesure qu'il est décomposé, on arriverait peut-être au même résultat, sans tomber dans l'inconvénient d'accroître, outre mesure, la durée de l'opération.

L'acide oxalique est très-répandu dans la nature orga-

nique. L'oxalate acide de potasse se rencontre dans le suc d'un assez grand nombre de plantes, entre autres l'*oxalis acetosella*, le *rumex àcetosa*, le *rumex acetosella*; l'*oxalis corniculata*, le *geranium acetosellum*. C'est principalement des deux premières, et surtout de l'*oxalis acetosella* qu'on l'extrait. Il porte le nom de *sel d'oseille*. La soude est à l'état d'oxalate dans les varecs. Les lichens qui croissent sur les pierres calcaires, sont presque entièrement constitués par de l'oxalate de chaux; l'abondance de ce sel permettrait même de l'en retirer un peu en grand. On trouve quelquefois le même oxalate à l'état de cristaux réguliers microscopiques dans les vaisseaux des plantes, de celles surtout qui sont mortes de vieillesse; il nuit à leur végétation en embarrassant leurs organes. L'acide oxalique se trouve, dit-on, à l'état libre, et dissous dans l'eau, dans les vésicules des pois chiches; il existe dans certains calculs de l'homme, à l'état de combinaison avec la chaux. Ces calculs sont même les plus fâcheux; ils sont tellement durs qu'on peut les polir comme du marbre. Ils sont recouverts d'aspérités et, quelquefois, de pointes qui déchirent la vessie, et ils se teignent alors en rouge-brun par le sang qui s'écoule des blessures; de là, la ressemblance qu'ils ont avec les mûres, et le nom de calculs muraux qui leur a été donné.

Enfin, on trouve dans quelques lignites du sous-oxalate de peroxide de fer, que les minéralogistes ont appelé *Humboldtite*.

L'acide oxalique peut être préparé au moyen du sel d'oseille. Il faut faire dissoudre ce sel à chaud, et précipiter l'acide oxalique à l'état d'oxalate de plomb, en ajoutant de l'acétate de plomb. L'acide sulfurique étendu, chauffé avec le précipité, met l'acide oxalique en liberté et forme du sulfate de plomb. Pour se débarrasser de l'excès d'acide sulfurique, on fait digérer la liqueur avec de la litharge ou de l'oxalate de baryte. On peut décom-

poser aussi l'oxalate de plomb, en le mettant en suspension dans de l'eau où l'on fait passer du gaz hydrogène sulfuré. Il se produit du sulfure de plomb insoluble et de l'acide oxalique libre.

L'acide oxalique extrait du sel d'oseille, a beaucoup plus de peine à former de beaux cristaux, que celui que l'on obtient par l'action de l'acide nitrique. Il faut l'attribuer à quelque peu de matière soluble organique, existant dans le sel d'oseille. On détruit cet obstacle à la cristallisation, en faisant bouillir la liqueur avec un peu d'acide nitrique.

L'acide oxalique est employé dans la fabrication des toiles peintes, ainsi que pour enlever les taches de rouille.

2981. OXALATES. Il y a des oxalates à cinq degrés de saturation; les oxalates neutres, dans lesquels l'acide renferme 3 fois autant d'oxigène que l'oxide; les bioxalates, les quadroxalates, les oxalates bibasiques et les oxalates sesquibasiques.

Les oxalates anhydres sont décomposés par la distillation, sans laisser de résidu de charbon. On peut dire, *à priori*, que les bases qui retiennent l'acide carbonique à la chaleur rouge, restant combinées à cet acide, il se dégagera de l'oxide de carbone. Les bases qui perdent l'acide carbonique, et qui sont d'une réduction difficile, demeurant à l'état d'oxide, l'acide se décomposera en des volumes égaux d'acide carbonique et d'oxide de carbone. Les bases qui sont aisément réductibles, cédant leur oxigène aux élémens de l'acide oxalique, il se dégagera de l'acide carbonique. Enfin, il y aura des cas intermédiaires entre les deux précédens : le métal étant partielle ment réduit.

Quand un oxalate contient de l'eau dans sa composition, les résultats se compliquent par la production de composés de carbone et d'hydrogène.

M. Dulong a vu, en effet, que les oxalates de bismuth, de cuivre, de mercure et d'argent fournissent du métal pur et de l'acide carbonique. Ceux de plomb et de zinc laissent des sous-oxides, et donnent de l'oxide de carbone et de l'acide carbonique. Enfin, ceux de baryte, de chaux et de strontiane qui sont hydratés, laissent des carbonates, et fournissent des gaz oxide de carbone et carbonique, avec de l'eau, de l'huile et de l'acide acétique.

Les oxalates neutres de potasse, de soude, de lithine, de glucine, de chrôme, jouissent d'une grande solubilité dans l'eau. Ceux de manganèse et des oxides de fer sont un peu solubles dans ce véhicule, et augmentent beaucoup de solubilité par un excès d'acide. Les autres oxalates sont insolubles, ou fort peu solubles, quand ils sont saturés. Quelques uns d'entre eux se dissolvent très-bien dans un excès d'acide : ainsi, l'oxalate acide d'alumine est déliquescent. Généralement les oxalates neutres, très-solubles, diminuent de solubilité quand on les rend acides, tandis qu'un excès d'acide produit un effet contraire avec les oxalatesneutres peu solubles ou insolubles.

Les oxalates sont, de tous les sels à acide organique, ceux que les acides minéraux ont le plus de peine à décomposer, ce qui permet d'employer dans tous les cas l'acide oxalique et les oxalates solubles pour signaler la présence de la chaux, et pour la précipiter à l'état d'oxalate de chaux, dans les analyses. L'acide oxalique enlève la chaux à l'acide sulfurique lui-même, et le sel qu'il forme avec elle se précipite tout entier à la longue, même dans une liqueur légèrement acide.

Les oxalates des métaux de la troisième section peuvent se former par la réaction du métal, de l'acide et de l'eau et l'acide oxalique agit dans cette circonstance, comme l'acide sulfurique et l'acide hydrochlorique. Les oxalates insolubles se préparent par double décomposition, au moyen de l'oxalate de potasse ; les autres oxalates sont, ordinairement, obtenus en dissolvant les oxides dans l'acide oxalique.

2982. *Oxalate de potasse.* L'acide oxalique peut se combiner en trois proportions différentes avec la potasse, de manière à former un sel neutre, un bioxalate et un quadroxalate. Ce fait, qui fut d'abord signalé par Wollaston, fournit le premier exemple bien constaté de combinaisons en proportions multiples.

L'oxalate neutre s'obtient en saturant le sel d'oseille, par la potasse ou le carbonate de potasse. Il se dissout à froid dans deux fois son poids d'eau. L'acide oxalique forme un précipité dans sa dissolution concentrée. Le même effet se produit dans celles des oxalates neutres de soude et de lithine. L'oxalate neutre de potasse est formé, à l'état anhydre, de

1 at. acide oxalique	=	453,04	ou bien	43,44
1 at. potasse	=	589,91		56,56
		1042,95		100,00

Bioxalate de potasse. Le sel d'oseille est constitué par un mélange de bioxalate et de quadroxalate de potasse, dans lequel prédomine ordinairement le premier. La plante de laquelle on cherche à l'extraire, est cueillie encore jeune, mais toutefois bien développée. On la pile, on en exprime le suc et on le clarifie, soit en lui faisant subir un léger bouillon, soit en y ajoutant du blanc d'œuf ou du charbon animal, soit en faisant usage d'argile. On le filtre ensuite, on le fait évaporer; et quand il a acquis la consistance d'un sirop clair, on le distribue dans des terrines, où on l'abandonne au repos pendant environ six semaines, temps nécessaire à sa cristallisation. On achève de le purifier par des cristallisations nouvelles.

Dans la Souabe, où l'on prépare une assez grande quantité de ce sel, principalement dans le canton de la Forêt-Noire, on pile la plante dans de grandes auges formées par des madriers réunis au moyen de forts cercles en fer. Une porte exactement close est pratiquée sur l'un

des côtés du mortier. Les pilons sont aussi en bois et formés de deux pièces, l'une verticale et l'autre presque horizontale. Ils sont mis en mouvement, au moyen d'une roue. La porte sert à faire écouler le jus quand la plante a été suffisamment pilée. Le marc est soumis à la presse, puis délayé dans l'eau et porté de nouveau dans le mortier. Après avoir pilé une seconde fois, on réitère la même manœuvre. On réunit toutes les liqueurs dans un cuvier, et l'on y délaie environ 10 kilog. de terre blanche argileuse pour 1,200 litres de suc; on laisse reposer pendant 24 heures : on décante et on filtre le dépôt. Le liquide est ensuite évaporé jusqu'à pellicule, et abandonné, dans des terrines, à la cristallisation.

Voici la composition du bioxalate de potasse :

2 at. acide oxalique	=	906,08 ou bien	60,57	100
1 at. potasse	=	589,91	39,43	
Bioxalate de potasse sec	=	1495 99	86,92	100
4 at. eau	=	225,00	13,08	
Bioxalate de potasse cristall.	=	1720,99		

Quadroxalate de potasse. Dans le quadroxalate, qui est moins soluble que le sel précédent, il y a six fois autant d'oxigène dans l'eau que dans la base.

On emploie le sel d'oseille comme acide faible pour décaper les métaux. On s'en sert aussi pour ôter les taches d'encre et de rouille. Il se fait alors un oxalate de fer que l'eau dissout. Comme l'oxalate de protoxide de fer se forme avec plus de facilité que celui de peroxide, on réussit mieux à enlever la tache en faisant bouillir la dissolution de sel d'oseille avec de l'étain, avant d'y plonger le linge taché. L'oxalate d'étain qui se forme alors, agissant à la manière ordinaire des sels de protoxide d'étain, ramène l'oxide de fer au minimum d'oxidation.

On peut donner naissance à un grand nombre de sels

doubles, en saturant l'excès d'acide du bioxalate de potasse par une autre base. Ils sont ordinairement solubles dans l'eau.

Oxalates de soude. L'oxalate neutre de soude est peu sapide, assez peu soluble, et donne des cristaux confus. Un léger excès d'alcali augmente sa solubilité. On peut obtenir du bioxalate de soude; mais on ne peut pas produire de quadroxalate.

Oxalate double de potasse et de soude. Les cristaux que forme ce sel ressemblent à l'alun par leur aspect; ils s'effleurissent à l'air.

2983. *Oxalates de baryte.* L'oxalate neutre de baryte est à peine soluble. Il se précipite hydraté; il se dissout dans un excès d'acide, en formant un sursel cristallisable, plus soluble, mais que l'eau bouillante peut décomposer en sel neutre, qui se précipite, et en sel plus acide qui reste dissous.

Oxalate de strontiane. Ce sel est insipide et pulvérulent. Il lui faut près de 2,000 fois son poids d'eau pour se dissoudre. Un excès d'acide augmente sa solubilité.

Oxalate de chaux. C'est un sel tout-à-fait insoluble, que l'on produit souvent dans les analyses. Sa précipitation se fait avec lenteur dans une liqueur acide. Les acides nitrique, hydrochlorique, oxalique, peuvent en dissoudre de petites quantités. Il est souvent dans un état de ténuité, qui rend nécessaire d'employer des filtres très serrés et, quelquefois, même des filtres doubles pour le retenir. Cet effet s'observe surtout, quand il se forme en présence d'un acide non saturé. L'oxalate de chaux se précipite accompagné d'une quantité d'eau, qui renferme autant d'oxigène qu'il s'en trouve dans la chaux. On ne peut pas la chasser par une chaleur ménagée. Quand on le chauffe brusquement, il forme des matières empireumatiques, et donne les produits déjà énoncés plus haut. Il est formé de

1 at. acide oxalique	= 453,04	ou bien	55,99	100
1 at. chaux	= 356,02		44,01	
Oxalate de chaux anhydre	= 809,06		87,79	100
2 at. eau	= 112,48		12.2	
Oxalate de chaux dess. à 100°	= 921,56			

2984. *Oxalate de magnésie.* Il est à peu près insoluble dans l'eau. Cependant, quand on verse de l'oxalate d'ammoniaque dans une dissoluion très-étendue d'un sel de magnésie, il ne se forme pas de précipité. Il se produit alors un oxalate double de magnésie et d'ammoniaque, qui possède une certaine solubilité, et qui, même dans des liqueurs concentrées, ne se précipite qu'après un temps assez long, si l'on n'a soin de porter à l'ébullition le mélange de l'oxalate ammoniacal et du sel de magnésie. Pour préparer l'oxalate simple de magnésie, il faut faire digérer l'acide oxalique avec de la magnésie, ou décomposer un sel de magnésie par de l'oxalate de potasse.

Oxalate d'alumine. Il est insoluble à l'état neutre. Avec un excès d'acide, il est tellement soluble qu'il est déliquescent.

Oxalate d'alumine et de potasse. C'est un sel très-soluble, incristallisable, mais non déliquescent, qu'on produit, en saturant l'oxalate acide de potasse par l'hydrate d'alumine.

Oxalate de glucine. Ce sel, qui est très-soluble et incristallisable, a une saveur plus douce qu'aucun autre de la même base.

2985. *Oxalates de manganèse.* Celui de sesquioxide est très-peu stable, même à la température ordinaire, et il se décompose en dégageant de l'acide carbonique. Ce sel a la propriété d'augmenter beaucoup la solubilité de l'oxalate de protoxide, qui est par lui-même peu soluble dans l'eau. Même chose a lieu entre les oxalates de fer.

Oxalates de fer. Le protoxide et le peroxide peuvent

donner lieu à des oxalates neutres et acides. On obtient ordinairement les oxalates neutres de ces bases sous forme de poudres peu solubles. Avec un excès d'acide le dernier cristallise en prismes. Nous avons déjà vu qu'il existe un sous-oxalate de peroxide de fer, dans la nature minérale.

Oxalate de zinc. Il est insoluble dans l'eau, ainsi que dans l'ammoniaque. Ce qui permet de le séparer d'un grand nombre d'oxalates.

Oxalates de cobalt et de nickel. Ces deux sels sont insolubles dans l'eau, et dans un excès d'acide oxalique. L'eau qu'ils retiennent contient 2 fois autant d'oxigène que la base. Quand on les calcine, leurs oxides sont réduits. Ils sont solubles dans l'ammoniaque, et quand un mélange de ces deux sels dissous dans ce réactif est exposé à l'air, l'oxalate de nickel se dépose le premier, à mesure que l'alcali se volatilise. L'oxalate de cobalt ne se précipite que plus tard. On peut mettre ces propriétés à profit dans les recherches analytiques (1931). L'oxalate de cobalt se dissout mieux dans le carbonate d'ammoniaque que dans l'ammoniaque.

2986. *Oxalate de cuivre.* L'oxalate simple de cuivre est bleu clair, insoluble dans l'eau, et soluble dans l'acide oxalique. Il peut donner naissance à plusieurs oxalates doubles.

Oxalate double de cuivre et de potasse. Les deux oxalates s'y trouvent combinés atome à atome ; mais l'eau peut s'y trouver en deux proportions différentes, et dans ces deux cas la forme cristalline n'est plus la même.

Quand le sel offre la composition suivante :

1 at. oxalate de cuivre	948,74	ou bien,	38,85
1 at. oxalate de potasse	1042,95		42,70
8 at. eau	450,00		18,45
	2441,69		100,00

il cristallise en aiguilles prismatiques et s'effleurit à l'air, en perdant la moitié de l'eau qui s'y trouve.

Quand le sel cristallise avec la proportion d'eau qui reste au sel précédent effleuri, il affecte la forme de tables épaisses.

Oxalates doubles de cuivre et d'ammoniaque. Ils peuvent exister en trois proportions.

Le sel neutre est formé de

1 at. ammoniaque	214,52	ou bien	10,9
1 at. oxide de cuivre	495,70		25,6
2 at. acide oxalique	906,08		46,2
6 at. eau	337,50		17,3
	1953,80		100,0

Il se produit, en faisant digérer de l'oxalate de cuivre avec une dissolution d'oxalate d'ammoniaque, et laissant ensuite évaporer la liqueur. Les petits cristaux qu'elle donne ne se dissolvent pas dans l'eau pure, qui les altère, et ils détonent par la chaleur.

Le sel que l'on prépare en abandonnant à l'air libre une dissolution d'oxalate de cuivre dans l'ammoniaque caustique, est composé de

1 at. ammoniaque	214,52	16,7
1 at. oxide de cuivre	495,70	39,2
1 at. acide oxalique	453,04	35.3
1 at. eau	56,25	8,8
	1219,51	100,0

Enfin, en faisant digérer dans l'ammoniaque un excès d'oxalate de cuivre, il se forme un sel double basique, anhydre et inaltérable à l'air, qui contient

1 at. ammoniaque	214,52	ou bien	10,1
2 at. oxide de cuivre	991,40		46,9
2 at. acide oxalique	906,08		43,0
	2112,00		100,0

Oxalate de plomb. Ce sel est insoluble dans l'eau, et s'en précipite à l'état anhydre. Il est un peu soluble dans l'acide oxalique. Quand on le chauffe en vases clos, l'oxide est partiellement réduit, à moins que l'on ne pousse le feu avec beaucoup de ménagement: dans ce dernier cas, on obtient un sous-oxide de plomb pur (1). Chauffé à l'air libre, il laisse toujours un résidu d'oxide de plomb. Il est formé de

1 at. acide oxalique	= 453,04	ou bien	24,51
1 at. oxide de plomb	= 1394,6		75,49
Oxalate de plomb	= 1847,64		100,00

Oxalate de protoxide de mercure. Il se dissout à peine sensiblement dans l'eau. Une légère percussion suffit pour le décomposer, en produisant une petite explosion.

2987. *Oxalate d'ammoniaque.* Ce sel se prépare ordinairement, en saturant l'ammoniaque par l'acide oxalique, et laissant cristalliser le produit. Il est incolore, et se présente sous forme de longs prismes à sommets dièdres. Sa saveur est très-piquante. Il est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid.

Décomposé par le feu, il fournit des produits particuliers qui seront examinés plus loin.

Sous l'influence de la lumière solaire, ce sel en dissolution réagit sur le bichlorure de mercure dissous, de telle sorte que celui-ci est ramené à l'état de protochlorure. Il se forme de l'hydrochlorate d'ammoniaque, et il se dégage de l'acide carbonique.

L'oxalate d'ammoniaque renferme:

(1) M. Dulong avait signalé et M. Boussingault vient de confirmer la produeiion d'un sous-oxide de plomb, dans cette circonstance. D'après ce dernier chimiste, ce sous-oxide renferme moitié moins d'oxigène que le massicot.

1 at. acide oxalique	453,04	58,0
1 at. ammoniaque	214,52	27,5
2 at. eau	112,50	14,5
Oxalate d'ammoniaq. desséché	780,06	100,0
1 at. acide oxalique	453.04	50.7
1 at. ammoniaque	214.52	24.0
4 at. eau	225.00	25.3
Oxalate d'ammoniaq. cristall.	892.56	100.0

Bioxalate d'ammoniaque. Il se forme en ajoutant de l'acide oxalique au sel précédent, ou même un acide quelconque, comme l'acide sulfurique, nitrique, hydrochlorique, etc. Ce sel est cristallisable, mais moins soluble que le précédent. Il renferme

2 at. acide oxalique	906 08	57.6
1 at. ammoniaque	214.52	13.6
8 at. eau	450.00	28.8
	1570.60	100.0

OXAMIDE.

2988. L'oxamide est une substance particulière, qui se forme, quand on distille de l'oxalate d'ammoniaque. Pour la préparer, il faut opérer sur 200 ou 300 gr. d'oxalate d'ammoniaque, et placer ce sel dans une cornue, munie d'une allonge et d'un récipient tubulé, auquel s'ajuste un tube propre à recueillir les gaz sur le mercure, si l'on veut les examiner. On chauffe peu à peu la cornue. L'oxalate devient opaque, et laisse d'abord dégager de l'eau et de l'ammoniaque. Puis, les parties qui avoisinent les parois de la cornue fondent, se tuméfient, bouillonnent et disparaissent rapidement. La décomposition se propage, couche par couche, et laisse enfin un léger résidu charbonneux.

La distillation achevée, on trouve dans le récipient, de l'eau fortement chargée de carbonate d'ammoniaque et

tenant en suspension une matière floconneuse d'un blanc-grisâtre. Le col de la cornue est tapissé de cristaux de carbonate d'ammoniaque et présente, en outre, un épais dépôt de la matière blanc-grisâtre qu'on vient de signaler. On réunit ce dépôt détaché du col de la cornue, avec la liqueur du récipient, on délaye avec de l'eau, on jette sur un filtre et on lave à grande eau. Il reste sur le filtre une poudre blanche, insoluble dans l'eau froide; c'est l'oxamide.

Pendant la distillation, il se dégage divers gaz, savoir : de l'acide carbonique, de l'ammoniaque, de l'oxide de carbone et du cyanogène.

En opérant sur les quantités énoncées plus haut, on n'obtient guère plus de 8 à 10 gr. d'oxamide.

L'oxamide pure est blanche, pulvérulente ou grenue. Elle n'a ni odeur, ni saveur. Elle est sans action sur les papiers réactifs. Elle se volatilise, quand on la chauffe dans un tube ouvert, et vient cristalliser confusément sur les parties froides du tube. Chauffée dans une cornue, elle fond et bouillonne, partout où elle a le contact des parois, et se décompose en partie en donnant du cyanogène, tandis qu'une partie se sublime. Il reste un charbon brun, volumineux et excessivement léger.

L'eau froide ne dissout pas une quantité appréciable d'oxamide. L'eau bouillante en dissout un peu et l'abandonne, par le refroidissement, en flocons cristallins.

L'alcool n'en dissout pas.

L'oxamide renferme

C^4 =	153 04	27.6
H^4 =	25.00	4.5
Az^2 =	177.02	31.8
O^2 =	200.00	36.1
	555.06	100.0

On voit, d'après cela, qu'elle diffère de l'oxalate d'am-

moniaque par deux atomes d'eau qu'elle possède de moins. En sorte qu'il est facile de comprendre sa formation, l'oxalate d'ammoniaque se convertissant, par la distillation, en eau et en oxamide.

Sous diverses influences, l'oxamide peut reprendre l'eau qui lui manque pour constituer l'acide oxalique et l'ammoniaque. Le contact des acides ou des alcalis hydratés, à chaud, suffit pour déterminer ces phénomènes.

Avec la potasse, la soude en dissolution bouillante, l'oxamide laisse dégager, peu à peu, tout son azote à l'état d'ammoniaque, et le résidu renferme tout le carbone à l'état d'acide oxalique.

L'ammoniaque produit lui-même cet effet.

Les acides sulfurique, nitrique, hydrochlorique affaiblis, l'acide tartrique et l'acide oxalique lui-même, convertissent l'oxamide en acide oxalique, en passant à l'état de sels ammoniacaux.

L'acide acétique est sans action sur l'oxamide.

L'acide sulfurique concentré et bouillant donne naissance à du sulfate d'ammoniaque, et à du gaz acide carbonique mêlé d'un volume égal au sien d'oxide de carbone.

L'acide nitrique concentré la change en nitrate d'ammoniaque, en dégageant du gaz acide carbonique.

Enfin, l'eau elle-même pourrait produire cette conversion, à la température de 224°, selon MM. Henry et Plisson; mais cette expérience laisse beaucoup d'incertitude, car à cette température les élémens du verre entrent en partie en dissolution dans l'eau, et peuvent fort bien produire la conversion observée,

L'oxamide éprouve donc dans ces diverses circonstances, une réaction telle, qu'en décomposant un atome d'eau, elle fournit de l'acide oxalique et de l'ammoniaque. On a, en effet,

$$C^4 O^2 Az^2 H^4 + H^2 O = C^4 O^3 + Az^2 H^6.$$

En sorte que 100 parties d'oxamide fournissent environ 82 d'acide oxalique anhydre et 38 d'ammoniaque

L'oxamide se représente donc par de l'oxide de carbone et une combinaison particulière d'azote et d'hydrogène ;

$$C^4 O^2 + Az^2 H^4.$$

Il est possible qu'on acquière plus tard la preuve que, dans ces phénomènes, l'ammoniaque joue le rôle d'une hydrobase analogue aux hydracides. En effet, le composé $Az^2 H^4$ étant considéré comme un composé analogue au cyanogène, on explique tous les faits relatifs à l'oxamide, et beaucoup d'autres qui seront plus tard examinés avec soin dans ce volume. L'oxamide serait dans ce point de vue, un composé analogue aux cyanures ou aux chlorures.

Quoi qu'il en soit, l'oxamide est un type auquel nous rapporterons beaucoup de corps analogues, et qui nous guidera dans la discussion d'un grand nombre de phénomènes relatifs aux matières azotées.

En étudiant l'éther oxalique, on verra que ce corps se convertit tout entier en oxamide sous l'influence de l'ammoniaque, ce qui donne un moyen facile et commode pour se procurer cette substance.

ACIDE MELLIQUE.

Klaproth, *Mémoires*, tom. II, pag. 274.
Vauquelin, *Ann. de chimie*, tom. XXXVI, pag. 203.
Wôhler Ann. Poggendorf, tom. VII, pag. 325.
Wôhler et Liebig, *Ann. de chimie et de physiq.*, t. XLIII, pag. 200.

2989. L'acide mellique fait partie d'un minéral cristallisé en octaèdres réguliers, que l'on trouve dans quelques lignites, en Thuringe et en Suisse. Il a la couleur du miel jaune, et c'est pour cela qu'on lui a donné le nom de *mellite*.

L'acide mellique s'y trouve à l'état de combinaison avec l'alumine.

Pour en extraire l'acide, on pulvérise le mellite, et on le traite à chaud par le carbonate d'ammoniaque ou de potasse. Il se produit un mellate alcalin ; il se dégage de l'acide carbonique, et il se précipite de l'alumine. Le mellate alcalin sert à produire du mellate de plomb insoluble, en le faisant agir sur l'acétate de plomb, et le mellate de plomb délayé dans l'eau, est décomposé par un courant de gaz hydrogène sulfuré qui met en liberté l'acide mellique.

Cet acide a une saveur très-acide, d'abord douceâtre, puis amère. Il est très-soluble, tant dans l'eau que dans l'alcool, et cristallise en aiguilles blanches : il jouit d'une grande stabilité, et ne peut être attaqué par les acides nitrique et sulfurique concentrés et bouillans. Il est altéré par l'ébullition avec l'alcool anhydre, et donne naissance à un nouvel acide.

Il ne contient point d'hydrogène, et est formé de

8 at. carbone	=	306,04 ou bien	50,48
3 at. oxigène	=	300,00	49 52
1 at. acide sec.	=	606,04	100,00

L'acide cristallisé contient

1 at. acide melliq.	=	606,04 ou bien	84,34
2 at. eau	=	112,48	15,66
1 at. acide cristall.	=	718,52	100,00

2990. MELLATES. L'acide mellique exige pour sa saturation, une proportion d'oxide qui renferme une quantité d'oxigène égale au tiers de celle qui entre dans sa composition. Il forme plus de sels insolubles que l'acide oxalique ; ce qu'on pouvait prévoir, car de deux corps analogues, celui dont le poids atomique est le plus fort jouit, ordinairement,

de la propriété de former des composés moins solubles.

Le mellate de potasse en dissolution concentrée donne, par l'addition d'un acide, un précipité de mellate acide, tandis que tous les mellates insolubles dans l'eau, peuvent se dissoudre par l'addition d'un acide capable de dissoudre la base du mellate. Le mellate d'ammoniaque fournit, à la distillation, des cristaux verts, qui peuvent être de la *mellamide*.

Mellate d'alumine. Le mellite est transparent, tendre, cassant. Il devient blanc quand on le calcine à la température de l'ébullition de l'acide sulfurique concentré. Quand on le fait bouillir à l'état de poudre fine avec de l'eau, il est décomposé en alumine, qui se précipite, et en un sel très-acide qui se dissout. Les acides, ainsi que la potasse et la soude, le dissolvent entièrement. Il est composé de

3 at. acide mellique	=	1818,12 ou bien	40,52
1 at. alumine	=	643,33	15,34
36 at. eau	=	2024,64	45,15
		4486,09	100,00

Il s'y trouve, en outre, des traces de résine qui le colorent.

Le précipité que produit le mellate d'ammoniaque dans une dissolution d'alun, est un sel double qui contient sur 100 p. 48 p. eau, et 9,5 p. alumine.

ACIDE CROCONIQUE.

2991. L'acide croconique est, comme les deux précédens, un composé de carbone et d'oxigène seulement. Ces élémens s'y trouvent dans les rapports suivans :

10 at. carbone	=	382,60 ou bien	48,86
4 at. oxigène	=	400,00	51,14
1 at. acide croconique sec.	=	782,60	100,00

On ignore si les cristaux d'acide croconique sont hydratés. Les circonstances dans lesquelles il se produit, sa préparation, ses propriétés principales, ont été déjà signalées dans la note de la page 447, tom. II. La matière brune qui se dépose dans l'appareil où l'on prépare le potassium, par la calcination d'un mélange de carbonate de potasse et de charbon, et au moyen de laquelle on obtient le croconate de potasse, doit être, en majeure partie, le résultat de la décomposition de l'oxide de carbone, opérée par le potassium quand la température n'est plus que modérément élevée. On doit donc, quand on prépare du potassium, chercher à le condenser le plus promptement possible dans le récipient qui lui est destiné. L'eau fait éprouver à la matière brune en question, des changemens de nature, qui se manifestent par des changemens de couleur, et peut-être n'est-ce que sous l'influence de cette eau que le croconate de potasse prend naissance. Quoi qu'il en soit, la dissolution donne, par une évaporation spontanée, d'abord des cristaux de croconate de potasse, puis, des cristaux de bicarbonate et d'oxalate de la même base. L'acide croconique supporte sans s'altérer une chaleur de 100°, mais se décompose à une température supérieure, en laissant un résidu de charbon. Le chlore et l'acide nitrique le détruisent, en produisant un autre acide qui n'a pas été étudié.

2992. CROCONATES. Ces sels sont colorés en jaune ou jaune rougeâtre plus ou moins foncé. Ceux de chaux et de baryte sont d'un jaune pâle et presque insolubles. Ceux de protoxide et de peroxide de fer, de protoxide d'étain, de plomb, de cuivre, d'antimoine, de protoxide et de peroxide de mercure sont peu solubles ou insolubles. Les

sels de magnésie, d'alumine, de protoxide de manganèse, de zinc, de cobalt, de nickel, de chrôme, ne donnent pas de précipité avec le croconate de potasse. Le croconate de plomb n'est qu'imparfaitement décomposé par l'acide sulfurique. Le croconate de potasse mêlé avec une dissolution de nitrate d'argent, produit un croconate double, peu soluble, d'argent et de potasse.

Croconate de potasse. Il est plus soluble à chaud qu'à froid. L'alcool pur ne le dissout pas. Il cristallise en aiguilles de couleur orange, belle et intense. Une petite quantité de sel suffit pour colorer sensiblement d'énormes quantités d'eau. En général, les croconates ont des teintes assez agréables, et quelques uns d'entre eux deviendront peut-être un jour susceptibles d'être employés comme couleurs. La saveur du croconate de potasse est âcre, on dirait presque acide, lors même qu'il est alcalin. Le croconate de potasse est décomposé par l'acide sulfurique. L'acide nitrique et le chlore le détruisent. Une douce chaleur le fait effleurir. Une température plus élevée, mais inférieure au rouge, le transforme en carbonate de potasse, charbon, acide carbonique et oxide de carbone, et il se produit une ignition dans la masse.

Le croconate de potasse neutre, effleuri, est formé de

1 at. acide croconique	782,60 ou bien	57,09
1 at. potasse	589,91	42,91
	1372,51	100,00

et le croconate cristallisé de

1 at. croconate sec.	1372.51 ou bien	85,89
4 at. eau	224,96	14,11
	1597,47	100,00

ACIDE FORMIQUE.

MARGRAFF, *Chym. Schriften*, 1761. I. 340.
ARVIDSON et OERHN, *Diss. de acido formicarum.* 1777.
GEHLEN, *Ann. de chimie*, tom. LX, pag. 78.
BERZÉLIUS, *Ann. de ch. et de phys.*, tom. IV, pag. 109.
DOEBEREINER, *Ann. de chim. et de phys.*, t. XX, p. 329. et tom. LII, pag. 105.
LECANU, *Journ. de pharmacie*, tom. VIII, pag. 552.
PELOUZE, *Ann. de chim. et de phys.*, t. XLVIII, p. 395.
GEIGER, *Ann. de chim. et de phys.*, tom. XLIX, p. 286.

2993. Ce composé a été trouvé d'abord dans les fourmis rouges. Quand on fait marcher ces insectes sur du papier de tournesol, leurs pattes y laissent une trace rouge, produite par un mélange d'acide formique et d'acide malique.

On peut retirer l'acide formique des fourmis, en les distillant avec un poids d'eau double du leur. L'acide formique passe dans le récipient : on le sature par du carbonate de potasse et on distille le sel avec de l'acide sulfurique étendu.

Au reste, on n'a plus besoin maintenant de distiller des fourmis pour se procurer l'acide formique, et depuis les belles observations de M. Dœbereiner, on a des moyens plus commodes pour le préparer.

L'acide formique étant une des matières végétales les plus oxigénées, on conçoit que l'action de l'oxigène sur des composés de nature végétale, pourra, dans des circonstances favorables, donner naissance à cet acide. C'est en effet ce qui a lieu. Ainsi, l'oxigène naissant, dégagé sous l'influence de l'acide sulfurique par un peroxide singulier, ou un acide métallique, convertit en acide formique, l'acide citrique, l'acide tartrique, le sucre, le ligneux, l'amidon, l'alcool étendu, et une foule d'autres matières organiques, et surtout de substances végétales

solubles. Il ne faut pas que le mélange d'acide sulfurique et de peroxide soit trop prédominant, parce que l'acide formique serait lui-même brûlé.

On a déjà vu que la simple distillation de l'acide oxalique donne naissance à de l'acide formique.

On verra plus loin que le chloral traité par la potasse ou la soude en dissolution, fournit des formiates de ces bases.

L'acide hydrocyanique, par une autre sorte de réaction, peut aussi, à l'aide de l'eau, former de l'acide formique. Un acide puissant, agissant sur 4 atomes d'acide hydrocyanique et 6 atomes d'eau, produit 4 atomes d'ammoniaque, qui se combinent avec l'acide et une proportion d'acide formique sec. Par une réaction semblable, le cyanure de potassium en dissolution concentrée, se transforme par l'ébullition en formiate de potasse et ammoniaque.

On prépare ordinairement l'acide formique au moyen du peroxide de manganèse et de l'acide tartrique. Pour 2 p. de cet acide, on en emploie 5 de peroxide, et autant d'acide sulfurique que l'on étend de deux à trois fois son poids d'eau. On chauffe le tout doucement dans une grande cornue. Il se manifeste un vif dégagement d'acide carbonique; dès qu'il est cessé, on opère la distillation. Un mélange d'eau et d'acide formique se condense dans le récipient. On sépare l'acide de l'eau en formant un formiate, le desséchant et le distillant avec de l'acide sulfurique.

On concentre l'acide formique avec facilité, en le mettant sous la machine pneumatique avec de l'acide sulfurique.

L'acide formique, préparé au moyen de l'amidon ou de la gomme, a une odeur désagréable provenant d'une matière oléagineuse particulière. On l'en débarrasse aisément, en saturant l'acide par la chaux, faisant bouillir le formiate, et le décomposant ensuite par un acide.

M. Dœbereiner indique le moyen suivant, comme le

plus économique. On dissout une partie de sucre dans deux parties d'eau, on met la liqueur dans un alambic avec trois parties de peroxide de manganèse, et on chauffe à 60°. On ajoute alors, peu à peu, en agitant à mesure, trois parties d'acide sulfurique ordinaire étendu de trois parties d'eau. Dès que le premier tiers de l'acide est ajouté, il se fait une vive effervescence due au dégagement d'acide carbonique; aussi, faut-il que la capacité du vase soit quinze fois plus grande que le volume du mélange. Pour éviter toute perte d'acide formique, on ajuste le chapiteau, et on attend que l'effervescence ait cessé. On ajoute alors le reste de l'acide sulfurique et on distille presque à siccité.

La liqueur obtenue renferme de l'acide formique, une liqueur spiritueuse et de l'eau. Le résidu se compose de sulfate de protoxide de manganèse et d'acide oxalhydrique.

Une livre de sucre fournit assez d'acide formique pour saturer cinq à six onces de craie. En distillant la liqueur saturée, on obtient la liqueur spiritueuse qui accompagne l'acide formique.

Pour se procurer l'acide formique pur, il faut saturer l'acide par le carbonate de soude, évaporer à sec et distiller sept parties du formiate de soude sec, avec dix parties d'acide sulfurique concentré et quatre parties d'eau.

De toutes les matières végétales, c'est la salicine qui par un semblable traitement fournit le plus d'acide formique.

L'acide formique a une odeur piquante, aigrelette, semblable à celle des fourmis qu'on irrite. Comme l'acide oxalique, il retient de l'eau combinée qu'on ne peut lui enlever qu'après l'avoir uni aux bases. Dans cet état, il est liquide, incolore, fortement sapide. Il bout à une température un peu supérieure à celle de l'eau, sans se décomposer. Sa densité est 1,1168, d'après Gehlen. L'acide formique réduit, par simple ébullition, les nitrates d'argent et de mercure. Il se dégage de l'acide carboni-

que. Les acides oxigénans convertissent l'acide formique en eau et acide carbonique. L'acide sulfurique le décompose avec dégagement d'oxide de carbone pur, et ne retient que de l'eau.

Chauffé avec une dissolution de sublimé corrosif, il le ramène à l'état de calomel, sur lequel il est sans action, tout comme il n'agit pas non plus sur le chlorure d'argent.

L'acide formique décompose les acétates, et en particulier l'acétate de plomb, en sorte que si on ajoute à une solution d'acétate de plomb un peu d'acide formique, il se forme bientôt des cristaux de formiate de plomb en aiguilles brillantes groupées en étoiles, que l'alcool ne dissout pas, ce qui permet de les débarrasser de l'excès d'acétate de plomb.

Ces diverses réactions sont si nettes, que l'acide formique est de tous les acides le plus facile à reconnaître.

L'acide formique a été regardé, pendant long-temps, comme de l'acide acétique modifié par la présence d'une huile odorante. La détermination de son nombre proportionnel, que l'on a trouvé de beaucoup inférieur à celui de ce dernier, a rectifié cette erreur. La composition de l'acide formique concentré, et celle de l'acide tel qu'il se trouve dans les formiates secs, peuvent être fixées par les résultats de l'action de l'acide sulfurique, et d'après son nombre proportionnel. On trouve qu'il est formé de

4 at. carbone	= 153,04	ou bien	32,85	} 100
3 at. oxigéne	= 300,00		64,47	
2 at. hydrogène	= 12,48		2.68	
1 at. acide anhydre	= 465.52	ou bien	80,54	} 100
2 at. eau	= 112,48		19,46	
1 at. acide formique conc.	= 578,00			

La table suivante indique le rapport entre la densité et

la richesse de l'acide formique étendu d'eau, d'après Gehlen.

	Acide réel p. 100.	Densité.
Acide concentré	80	1,1168
	40	1.1060
	20	1.1030

Richter estime plus haut la densité de l'acide concentré ou faible, mais les nombres qui précèdent paraissent plus exacts.

2994. Formiates. Les formiates sont tous solubles dans l'eau, et décomposables au feu en produits qui n'ont pas été étudiés. Ils réduisent les sels d'argent et de mercure. Ils sont décomposés par l'acide sulfurique, en exhalant une odeur de fourmis due à l'acide devenu libre. L'action décomposante de l'acide sulfurique chaud, peut servir à caractérisercelui-ci ; car, jusqu'à présent, les formiates sont seuls capables de fournir de l'oxide de carbone pur, sous l'influence de cet agent.

L'acide d'un formiate neutre contient trois fois autant d'oxigène qu'il y en a dans l'oxide. Il y a aussi des formiates avec excès de base.

Voici le tableau de la composition des formiates qui ont été analysés.

	Base.	Acide.	Eau.
Formiate de potasse. . .	55.9	44.1	»
— de soude.. . .	45.8	54.2	»
Id. crist.	36.3	42.9	20.8
— de barite. . .	67,4	32.6	»
— de magnésie. .	35.1	64.9	»
— de zinc. . . .	42.2	38 9	18.9
— de cadminm. .	53.8	31.1	15.2
— de plomb. . .	75.2	24 8	«
— de cuivre.. . .	35.4	32.7	31.9

Les formiates de potasse, de soude, d'alumine, sont

extrêmement solubles.—Celui de plomb ne se dissout que dans 36 fois son poids d'eau. Il ne retient point d'eau dans sa composition.—Le formiate de cuivre convient très-bien pour préparer l'acide formique. On le décompose au moyen de l'acide sulfurique. Il cristallise en beaux prismes héxaèdres d'un vert bleuâtre, solubles dans huit fois et demi leur poids d'eau, et efflorescents à l'air. Soumis à l'action du feu, il se fond et ne se décompose qu'à une température élevée en laissant un résidu de cuivre métallique. — Le formiate d'argent est très-peu stable; mais on peut cependant l'obtenir en dissolvant l'oxide d'argent dans l'acide formique, à une douce température. Ses cristaux sont rhomboïdaux et très-solubles dans l'eau.

Il est probable que les formiates de baryte ou de potasse soumis à la distillation, donneraient un produit analogue à l'acétone, qui aurait pour composition $C^2 H^2 O$, la base restant à l'état de carbonate. Ce produit serait fort curieux à étudier, car il serait isomérique avec l'acide acétique hydraté.

Le formiate d'ammoniaque présente une composition fort remarquable. En effet, il renferme $C^4 H^2 O^3 + Az^2 H^6$ qui peuvent représenter de l'eau $H^6 O^3$ et de l'acide hydrocyanique $C^4 Az^2 H^2$. La simple distillation à 200° suffit pour opérer cette conversion, ainsi que l'a fait voir M. Dœbereiner. D'un autre côté, on sait que sous l'influence de l'eau, des bases ou des acides, l'acide hydrocyanique se change en acide formique et ammoniaque, comme l'ont prouvé MM. Pelouze et Geiger.

ACIDE ACÉTIQUE.

LASSONE, *Mém. de l'acad.* 1773, pag. 60.
BERTHOLLET, *Mém. de l'acad.* 1783, pag. 403.
ADET, *Ann. de chim.*, tom. XXVII, pag. 299.
PROUST, *Ann. de chim.*, tom. XXXII, pag. 26.
DABIT, *Ann. de chim.*, tom. XXXVIII, pag. 66.
DARRACQ, *Ann. de chim.*, tom. XLI, pag.
PROUST, *Journal de physiq.*, tom. LVI, pag. 210.
DEROSNE, *Ann. de chim.*, tom. LXIII, pag. 267.
CHENEVIX, *Ann. de chim.*, tom. LXIX, pag. 5.
MOLLERAT, *Ann. de chim.*, tom. LXVIII, pag. 88.
BERZÉLIUS, *Ann. de chim.*, tom. XCIV, pag. 301.
DUMAS, *Bull. philom.*, 1825, pag. 7.
GAROT, *Journ. de pharm.*, tom. XII, pag. 453.
SÉBILLE AUGER, *Bull. d'Angers*, tom. I, pag. 129.

2995. L'acide acétique est, sans contredit, de tous les acides végétaux celui qui offre le plus d'intérêt. C'est, en effet, celui dont l'importance industrielle est la plus grande, que la nature nous offre le plus fréquemment, et qui se produit de la manière la plus générale dans les divers traitemens qu'on fait subir aux matières organiques.

L'acide acétique anhydre n'a jamais été isolé. Privé de toute l'eau qu'on peut lui enlever, il est solide jusqu'à 17° au dessus de zéro, où est son point de fusion, et il entre en ébullition à 120°. Son odeur est particulière, acide, suffocante, et si elle est délayée dans beaucoup d'air, elle est agréable ; sa saveur est franche et mordante. Il brûle la peau, et il est presque aussi corrosif que l'acide sulfurique concentré. Il rougit la teinture de tournesol d'une manière énergique. Il attire les vapeurs aqueuses de l'air, et se dissout dans l'eau en toute proportion. Il se dissout aussi, en toute proportion dans l'alcool. Il

a la propriété singulière d'augmenter de densité, quand on y ajoute de l'eau jusqu'à une certaine limite, laquelle étant dépassée, il diminue de poids spécifique. Au maximum de concentration, il pèse spécifiquement 1,063, et son maximum de poids spécifique est 1,079.

La table suivante, due à Mollerat, représente les variations de densité que l'addition de l'eau, en proportions diverses, fait éprouver à l'acide acétique.

Densité.	Quantité d'eau p. 110 d'acide concentré.	Densité.	Quantité d'eau p. 110 d'acide concentré.
1,0630	0,0	1,0742	55;0
1,0742	10,0	1,0728	66,5
1,0770	22,5	1,0658	97,5
1,0791	32,5	1,0637	108,5
1,0763	43,0	1.0630	112,2

Soumis à l'action du feu, l'acide acétique distille, sans altération. Une chaleur rouge n'en décompose qu'une très-petite partie. La destruction de l'acide acétique par le feu, s'opère aisément au contraire, si on fait passer sa vapeur à travers d'un tube rempli de charbon rouge. Il se forme de l'acide carbonique, de l'eau et des gaz oxide de carbone et hydrogène carboné.

L'acide acétique froid n'est pasinflammable; mais quand on le fait bouillir, sa vapeur peut être allumée, et elle brûle au contact de l'air avec une flamme bleue. Les acides oxigénans ne l'attaquent qu'avec peine et à l'aide de la chaleur. L'acide acétique cristallisable, placé dans un flacon rempli de chlore à l'abri de la lumière solaire directe, et à une température un peu basse, ne réagit pas sensiblement sur ce gaz. Mais si l'on expose le flacon aux rayons du soleil, une action très-prononcée ne tarde pas à se produire, surtout si c'est en été. L'acide, s'échauffant peu à peu, répand des vapeurs, et des deux corps mis en présence résultent des produits variables selon les proportions. S'il y a un léger

excès d'acide acétique, il se forme du gaz hydrochlorique en abondance, de l'acide chloroxicarbonique, de l'acide carbonique, une certaine quantité d'acide oxalique, et un corps particulier dont les cristaux rhomboïdaux tapissent, avec ceux de l'acide oxalique, les parois du vase dans lequel s'opère la réaction. Cette matière a une composition telle, qu'on peut la rapprocher du chloral hydraté, dont elle possède les principales propriétés.

L'acide acétique concentré peut être décomposé par les métaux de la première section. L'acide étendu donne naissance à des acétates avec les métaux de la troisième section, l'eau étant décomposée et son hydrogène mise n liberté. Enfin, le concours de l'air ou de l'oxigène est indispensable pour déterminer l'oxidation des métaux des sections inférieures, mis en présence de l'acide acétique. Quelques métaux de la quatrième section passent, facilement, à l'état d'acétates sous cette double influence.

Cet acide forme des sels neutres très-bien déterminés, dans lesquels l'acide contient trois fois plus d'oxigène que la base. Les peroxides singuliers le transforment en partie en eau et acide carbonique, et sont ramenés à un état inférieur d'oxidation, sous lequel ils se combinent avec la partie de l'acide restée intacte. Il ne produit pas d'acide formique par son mélange avec l'acide sulfurique et le peroxide de manganèse.

2996. L'acide acétique dissout un certain nombre de substances végétales et animales, telles que le camphre, les résines, la fibrine, l'albumine.

Sa composition est exprimée par les quantités suivantes :

8 at. carbone	= 306,08	ou bien 47,54	100,00
6 at. hydrogène	= 37,44	5,82	
3 at. oxigène	= 300,00	46,64	
1 at. acide acétiq. anhydre	= 643,52	85,11	100,00
2 at. eau	= 112,48	14,89	
Acide acétique concentré	= 756,00		

L'acide acétique dont la densité est 1,08 est formé de

1 at. acide acétique anhydre	= 643,52	ou bien	65,59
6 at. eau	= 337,44		34,41
	980,96		100,00

Dans plusieurs expériences relatives à la densité de la vapeur de l'acide acétique cristallisable et bouillant à 120°, j'ai toujours trouvé qu'elle était égale à 2,7 ou 2,8. Ce qui ne peut s'expliquer qu'en la considérant de la manière suivante. En général, un atome d'un acide hydraté produit quatre volumes de vapeur, et si chaque volume se combine lui-même avec un volume de vapeur aqueuse, on retrouve le chiffre indiqué plus haut. En effet, on a

8 vol. carbone	= 3,3728	
8 vol. hydrogène	= 0,5504	
4 vol. oxigène	= 4,4104	
	$\frac{8,336}{4}$ = 2,08	vapeur de l'acide hydraté.
1 vol. eau.	0,62	
	2,70	vapeur de l'acide sur-hydraté.

Ainsi, il paraît qu'en bouillant, l'acide acétique reprend l'état correspondant à son maximum de densité. Il y a là une question à approfondir.

La composition de l'acide acétique concentré peut être représentée par des volumes égaux d'hydrogène et d'oxide de carbone. Cette remarque explique bien la grande stabilité de l'acide acétique : l'hydrogène et l'oxide de carbone ne peuvent réagir l'un sur l'autre, puisque aucune action n'a lieu entre ces gaz quand ils sont libres.

2997. L'acide acétique existe dans la sève de presque toutes les plantes, et peut-être aussi, dans divers liquides dépendant de l'économie animale. Mais il ne s'y trouve jamais en proportion forte. Il prend naissance dans diverses dé-

compositions de matières organiques. Les liqueurs qui ont subi la fermentation alcoolique, deviennent acides par un autre genre de fermentation qui exige le concours de l'air, et c'est de l'acide acétique qui se produit alors. C'est donc à lui qu'est due l'acidité du vinaigre. L'acide acétique est aussi un produit de la putréfaction des substances végétales et animales. L'action des alcalis en dissolution, à une température élevée, convertit en acides acétique et oxalique quelques acides végétaux. Enfin, presque tous les corps de nature organique produisent de l'acide acétique quand on les soumet à la distillation. C'est même par ce moyen, ainsi que par la fermentation des liqueurs alcooliques, que se produit l'acide acétique que l'on consomme pour les besoins des arts ou de l'économie domestique.

Pour débarrasser l'acide acétique des matières étrangères avec lesquelles il est mêlé, il faut ordinairement le combiner avec une base, et décomposer ensuite le sel purifié. Cependant, par la simple distillation du vinaigre on peut se procurer de l'acide acétique faible. Il faut arrêter l'opération dès que le résidu a pris la consistance de la lie de vin. En composant le condensateur de plusieurs vases, dans lesquels les vapeurs sont refroidies à des températures telles que 100 degrés, 50 degrés et 15 degrés, on obtient de l'acide acétique à divers états de concentration. Mais le vinaigre distillé retient toujours des matières organiques et, très-souvent, de l'ammoniaque.

Le *vinaigre radical*, c'est-à-dire l'acide acétique que l'on prépare en distillant l'acétate de cuivre, est plus concentré et plus pur. Il contient néanmoins de l'eau qui se trouvait dans ce sel, et un peu d'esprit pyroacétique ou *acétone*. On obtiendrait de l'acide plus pur, en distillant les acétates de protoxide de mercure et d'argent, qui ne renferment pas d'eau de cristallisation, et ne produisent pas d'acétone.

L'action de l'hydrogène sulfuré sur ces mêmes acétates, et mieux, sur l'acétate de plomb effleuri, offre encore un moyen de se procurer de l'acide acétique concentré. Enfin, on peut se le procurer en distillant un mélange d'acide sulfurique et d'acétate de plomb effleuri, ou d'acétate de soude sec. Quand on emploie l'acétate de plomb, le produit obtenu contient toujours de l'acide sulfureux. On l'en débarrasse au moyen du peroxide de plomb, ou du peroxide de manganèse, qui transforme l'acide sulfureux en acide sulfurique, lequel passe à l'état de sulfate de plomb ou de manganèse.

Pour concentrer l'acide acétique, on pourrait peut-être se servir de la machine pneumatique en y mettant de l'acide sulfurique concentré. On met ordinairement à profit la propriété qu'a l'acide acétique étendu, de se séparer par la congélation en deux parties, dont l'une, liquide, contient moins d'acide, et dont l'autre, solide, en est fortement chargée. Cet effet que la gelée produit toutes les fois que la quantité d'eau n'est pas trop grande, et qui pourrait être appliqué même à du vinaigre ordinaire, pourvu qu'il fût fort, offre le moyen d'amener l'acide à un état de concentration presque absolu ?

L'acide acétique s'obtient en grand par deux procédés tout différens. L'un est fondé sur l'action qu'exerce la chaleur sur le bois ; l'autre sur l'acidification qu'éprouvent spontanément avec le contact de l'air, la plupart des liqueurs alcooliques, d'où résulte leur conversion en vinaigre. L'acide du vinaigre, considéré par Berthollet comme un peu différent de l'acide acétique, avait reçu le nom d'acide *acéteux*. L'acide que l'on retire par la distillation du bois a été appelé, à cause de son origine, acide *pyroligneux*, et maintenant encore, tant qu'il n'est pas débarrassé des matières goudronneuses qui l'accompagnent au moment de sa production, cette dénomination lui est conservée.

On a dû se borner à indiquer ici d'une manière générale, des procédés rarement employés aujourd'hui, ou de nature à être étudiés plus loin, mais l'on doit au contraire examiner en détail, la méthode par laquelle on prépare maintenant tout l'acide concentré qui est livré au commerce.

2998. On se procure de l'acétate de soude pur à l'aide de deux ou trois cristallisations, et on le dessèche dans une bassine de fonte, en prenant garde qu'il n'entre en fusion. On le pulvérise, on le chauffe de nouveaau dans la bassine, en remuant sans cesse avec une cuillère en fer, et enfin, on le passe au tamis de crin. On met dans une cornue tubulée de six à sept litres, trois kilog. de cet acétate en poudre.

La cornue est munie d'une allonge et d'un récipient à trois pointes, qui permet de diviser les produits, et qui donne le moyen de recueillir les plus riches à part.

On prépare, d'une autre part, l'acide sulfurique convenable, en faisant bouillir l'acide du commerce, pour le débarrasser de l'acide nitreux ou de l'eau qu'il pourrait renfermer. On prend 9,7 kilog. d'acide sulfurique ainsi préparé et refroidi jusqu'à 50° environ. On verse cet acide dans la cornue et on en ferme la tubulure avec un bouchon de verre. Il se produit une réaction assez vive, la masse s'échauffe, et tandis que l'acide sulfurique s'empare de la soude, l'acide acétique mis en liberté distille de lui-même en partie. Mais quand un huitième de l'acide est passé, la distillation s'arrêterait, si on ne chauffait pas. On met d'abord peu de feu sous la cornue, et, en général, on règle la chaleur, de manière à éviter les soubresauts. Malgré ces précautions, il passe toujours un peu d'acide sulfurique, et il se projette même un peu de sulfate de soude. L'opération est terminée, quand toute la masse est en fusion. On retire la cornue, on en chauffe fortement le col, et on vide le sulfate acide de soude dans une terrine sèche et chaude,

Les premiers produits de la distillation sont les plus faibles. Comme il est passé de l'acide sulfurique et du sulfate de soude, il faut rectifier le produit sur un petit excès d'acétate de soude anhydre. On divise avec soin les produits de cette seconde distillation, et on en retire, en général, deux kilog. d'acide rectifié. La quantité d'acétate de soude employée n'aurait dû fournir que 1,860 d'acide concentré, ce qui montre que l'acide s'est emparé de 0,140 d'eau, et même plus, car il s'est fait sans doute des pertes dans les deux distillations. Aussi, terme moyen, l'acide contient-il 20 pour 100 d'eau.

Pour obtenir l'acide le plus concentré, il faut mettre à part le premier tiers du produit de la rectification; c'est la partie la plus faible. Le reste, qui est plus concentré et assez homogène, étant soumis à la congélation, puis égoutté avec soin, donne un produit presque pur. En le liquifiant, le congélant et l'égouttant de nouveau, on obtient de l'acide concentré au maximum.

Du reste, il n'est pas facile d'indiquer au juste ses caractères, car il y a de grandes variations à ce sujet. Je ne l'ai jamais obtenu au-delà de 17° pour le point de fusion et de 120 ou 120°,5 pour le point d'ébullition. En général, on place ces deux points plus bas. M. Sébille Auger indique 22° pour le premier et 119° pour le second.

Parmi les propriétés de l'acide acétique, il en est une que nous devons mentionner ici, parce qu'elle joue un rôle dans le travail en grand de la fabrication de l'acide du bois. L'acide acétique renfermant plus de 20 p. 100 d'eau de cristallisation, cède de l'eau au sulfate de soude anhydre qui, étant insoluble dans l'acide acétique cristallise alors sous sa forme ordinaire. L'acide acétique, qui contient moins de 20 p. 100 d'eau, enlève au contraire de l'eau au sulfate cristallisé, et le convertit en sulfate anhydre.

2999. Je ne quitterai pas l'histoire générale de cet acide,

sans attirer l'attention du lecteur sur quelques faits de nature à exiger de nouveaux éclaircissemens.

Quelques chimistes ayant observé la production de l'ammoniaque dans la distillation des acétates, en avaient conclu autrefois que l'acide acétique renfermait de l'azote. Le fait est que les acétates purs ne fournissent point d'ammoniaque, et que l'acide acétique pur ne contient pas d'azote, comme on peut s'en assurer par expérience. Mais il n'en est plus de même des acétates ou de l'acide acétique impurs. Dans celui qui résulte de l'acescence des matières alcooliques, il se trouve toujours des produits azotés, soit que des substances azotées existant dans les vins, se retrouvent dans le vinaigre et passent avec lui à la distillation; soit que ces matières aient donné naissance à de l'acétate d'ammoniaque, par suite d'une altération occasionée par l'acide lui-même; soit enfin que l'alcool, qui doit perdre beaucoup d'hydrogène pour se convertir en acide acétique, ait cédé réellement un peu de son hydrogène à l'azote de l'air, et qu'il en soit résulté de l'ammoniaque. Le produit liquide de la distillation du bois contient aussi beaucoup d'ammoniaque, qui passe à la distillation, quand on le redistille, et qui se concentre même dans les premiers produits.

Ainsi, il n'est point étonnant que certains acétates puissent fournir, par la distillation, de l'ammoniaque parmi les produits volatils, et des traces de cyanure dans le résidu de la distillation. Mais, je regarde comme certain, que les acétates faits avec un acide rectifié avec soin ne donnent rien de pareil.

Les jeunes chimistes qui voient chaque jour des observations anciennes et long-temps dédaignées, reprendre leur place dans la science, quand on les étudie de près, seront tentés de se demander si l'acide acéteux admis par Berthollet, ne doit pas avoir le même sort.

En donnant une opinion à ce sujet, on ne peut le faire

qu'avec réserve; néanmoins, je ne crois pas que l'acide acéteux ait une existence réelle, ou du moins les faits qu'on rapporte sont loin de le prouver.

Il aurait, en effet, une saveur particulière, une capacité de saturation plus faible à densité égale, et la propriété d'être déplacé de ses combinaisons par l'acide acétique. On comprend qu'il doit en être ainsi d'un vinaigre chargé d'acétate d'ammoniaque. La saveur spéciale, la capacité plus faible s'expliquent aisément dans cette supposition. Et de plus, quand ce vignaigre aura été saturé par la potasse, qu'on le distillera avec de l'acide acétique pur, le produit volatil renfermera l'acétate d'ammoniaque, et reproduira ainsi tous les caractères attribués à l'acide acéteux.

Toutefois, l'acide acétique dans ses diverses variétés, nous offre des phénomènes qui exigent de nouvelles recherches. Il est certain, pour moi, par exemple, que certaines variétés réduisent au minimum l'oxide rouge de mercure, bien plus facilement et bien plus abondamment que d'autres. J'ai eu entre les mains de l'acide acétique qui, mis en contact à chaud avec le précipité rouge, ne donnait, pour ainsi dire, que de l'acétate de protoxide. Au contraire, le vinaigre radical et l'acide cristallisable n'en donnent que des traces, et fournissent beaucoup d'acétate de deutoxide. J'aurai peut-être occasion, en traitant de l'esprit de bois, de revenir sur cette réaction que je suis loin de rattacher à la discussion des acides acéteux et acétique, et qui me semble indiquer seulement la présence de quelque matière étrangère indéterminée, dans certaines variétés d'acide acétique de nos laboratoires.

En outre, un observateur dont l'exactitude est bien connue, Pelletier père, a eu l'occasion de constater un fait que P. Boullay n'a jamais pu reproduire dans des essais exécutés dans mon laboratoire, en opérant en grand, et avec toutes les variétés d'acide qu'il a pu préparer ou se procurer.

Ayant distillé plusieurs fois de l'esprit de vin sur du vinaigre radical, Pelletier abandonna le résidu, qui était très-peu coloré, à l'évaporation spontanée. Il obtint des cristaux en prismes carrés avec des pyramides tétraèdres. Quelques-uns se présentaient en lames carrées ou rhomboïdales. Ce produit, acide au goût, possédait en outre une saveur propre. Il rougissait le tournesol. Chauffé, il se boursoufflait, brûlait à la manière des substances végétales et laissait un charbon spongieux, léger et abondant. Combiné à la potasse ou au carbonate de potasse, qu'il décomposait avec effervescence, il produisait un sel neutre, cristallisable en aiguilles et très-soluble. Même effet, avec l'ammoniaque. Il formait, avec la chaux, un sel soluble et cristallisant en houppes soyeuses, efflorescentes à l'air.

Le vinaigre employé par Pelletier étant lui-même soumis à l'évaporation, n'avait rien fourni de pareil. Reste à retrouver ce produit, et alors on verra si c'est à la nature de l'acide ou à celle de l'alcool qu'il en faut attribuer la production.

Si ce que je viens de dire prouve aux jeunes chimistes que, malgré les recherches importantes dont l'acide acétique a été l'objet, il reste encore à mieux étudier les corps qui en modifient les propriétés, et si je les encourage par là à compléter ce point de la science, mon but sera rempli.

3000. ACÉTATES. Les acétates neutres sont tous très-solubles dans l'eau, à l'exception de ceux de molybdène et de tungstène, qui y sont insolubles, et de ceux d'argent et de protoxide de mercure qui ne s'y dissolvent qu'en petite quantité. Plusieurs d'entre eux sont déliquescens. Pour doser l'acide acétique contenu dans ces sels, il faut le mettre en liberté, au moyen de l'acide sulfurique, distiller, et évaluer la quantité d'acide passée dans le récipient, par la quantité de base qu'il faut pour saturer la liqueur.

On se sert pour cela de carbonate de soude, versé peu à peu, de carbonate de chaux ou de magnésie. Quand on a saturé l'acide avec la chaux, on précipite celle-ci de la dissolution au moyen de l'oxalate d'ammoniaque, on lave l'oxalate de chaux, on le calcine pour obtenir la chaux. On ajoute à celle-ci un excès d'acide sulfurique, on calcine de nouveau, et on la dose à l'état de sulfate.

Les acétates neutres renferment dans leur base le tiers de la quantité d'oxigène qui se trouve dans l'acide. On ne connaît point d'acétate acide, excepté l'acétate acide d'ammoniaque. Mais il y a des acétates basiques à divers états de saturation.

Le acétates sont décomposables au feu, et donnent lieu à des produits qui varient suivant la puissance de l'affinité qui unit la base à l'acide. Quand on calcine en vases clos les acétates de la première section, il faut pour les détruire une température élevée. L'acide est complètement décomposé. L'alcali reste à l'état de carbonate, à moins que la température ne soit telle que ce sel ne puisse pas lui résister. Mais, quoique transitoire, la formation du carbonate a toujours lieu, même dans ce cas. On obtient, outre ce résidu, des gaz acide carbonique, oxide de carbone et hydrogène carboné en petite quantité, un peu d'eau, des traces d'une huile goudronneuse, et enfin, pour produit principal, de l'*acétone*, c'est-à-dire, une substance particulière que l'on désignait sous le nom d'*esprit pyroacétique*.

L'acide acétique se sépare des oxides de la deuxième section, sous l'influence de la chaleur, avec beaucoup de facilité, et presque sans altération.

Les acétates des métaux de la troisième et de la quatrième section donnent à la fois, à la distillation, de l'acide acétique et de l'esprit pyroacétique. Le résidu se compose d'un peu de charbon, et du métal ou de son oxide, quand ce dernier est peu réductible. Ainsi, les acé-

tates de cuivre, de plomb, de nickel, laissent après leur décomposition un résidu de métal; tandis que l'acétate de protoxide de fer laisse un oxide noir, celui de manganèse un oxide brun, celui de zinc un oxide blanc.

Enfin, les acétates des deux dernières sections, se convertissent à une température peu élevée, en métal, acide acétique et acide carbonique.

Les acétates qui peuvent éprouver la fusion ignée, cristallisent par le refroidissement qui la suit, en paillettes écailleuses dont la texture feuilletée et les reflets brillans et nacrés, permettent souvent de reconnaître un acétate.

Quand les acétates se trouvent à l'état de dissolution étendue, ils éprouvent quelquefois une destruction spontanée. Cet effet se manifeste souvent dans les acétates de la première section. La base passe alors, peu à peu, à l'état de carbonate, et la liqueur se couvre de moisissures verdâtres. Ce phénomène exigerait un examen plus attentif.

Les acétates sont faciles à caractériser, en raison de l'odeur du vinaigre qu'ils dégagent, sous l'influence de l'acide sulfurique; des précipités blancs, lamelleux et nacrés qu'ils forment avec le nitrate de protoxide de mercure et le nitrate d'argent. Enfin, par la faculté que possède leur acide de produire des sels solubles avec presque toutes les bases, et de se volatiliser sans altération.

3001. *Acétate de potasse.* Pour obtenir ce sel parfaitement blanc du premier coup, il faut se servir de matières bien pures. Quand on emploie le vinaigre distillé avec la potasse du commerce que l'on doit choisir aussi blanche que possible, il faut conserver un excès d'acide dans la liqueur pendant tout le temps de l'évaporation. Sans cette précaution, la petite quantité de matière végétale étrangère que renferme toujours le vinaigre distillé, se noircirait sous l'influence de la potasse. Il est au reste facile d'y remédier, car on peut décolorer le sel par l'emploi du charbon animal. La dissolution de l'acétate de potasse concentrée jus-

qu'à consistance de miel, puis évaporée lentement, donne des cristaux lamelleux. En desséchant le sel, le chauffant jusqu'à fusion et le laissant refroidir, il se prend en une masse feuilletée à laquelle on a donné le nom de *terre foliée de tartre* ou *de terre foliée végétale*.

Ce sel est extrêmement déliquescent, au point qu'au contact de l'air, il se couvre presque à l'instant même de petites gouttelettes. Il se dissout très-bien, non-seulement dans l'eau, mais encore dans l'alcool. Sa saveur est très-piquante.

Comme l'acétate de potasse est un des sels les plus solubles que l'on connaisse, je donne ici les résultats relatifs à sa solubilité, d'après Ozann. Les quatre observations, qu'il a faites, indiquent que la solubilité suit une ligne droite, et que son équation serait $x = 676 + 5t$; c'est-à-dire, que 100 parties d'eau, qui dissolvent 176 de sel à 0°, en dissoudront à une autre température 176, plus 5 multiplié par le nombre de degrés centigrades qui exprime la température

	Sel dissous par 100 parties d'eau.	
	Exp.	Calc.
à 0	«	176
2°	188	186
13°,9	229	245
28°,5	311	318
62°	492	486
100°	»	676

En sorte qu'au point d'ébullition, la solubilité serait énorme.

Quand on fait passer un courant de chlore dans une dissolution aqueuse d'acétate de potasse, le gaz est absorbé sans dégagement d'acide carbonique, et la liqueur devient décolorante à un très-haut degré. Elle prend la saveur des chlorites ou de l'eau oxigénée, sans produire comme elle de tache sur la langue, et sans se comporter comme elle, avec l'oxide d'argent. Abandonnée à l'air, elle dégage du

chlore et perd sa vertu décolorante. Soumise à la distillation, elle donne de l'acide acétique, très-peu de chlore et point d'oxigène.

L'acide carbonique décompose l'acétate de potasse en dissolution dans l'alcool. Il se dépose du carbonate de potasse, et la liqueur retient de l'acide acétique, dont une partie est employée à former de l'éther acétique.

Quand on chauffe légèrement ensemble de l'acétate de potasse et de l'acide arsénieux, il se dégage de l'hydrogène carboné, de l'hydrogène arseniqué, de l'acide carbonique, de l'eau de l'esprit pyroacétique, et une liqueur huileuse mélangée d'arsenic métallique. Cette huile, qui, purifiée par la distillation avec du chlorure de calcium est incolore, répand d'épaisses fumées à l'air, exhale une odeur horriblement fétide, et porte le nom de *liqueur fumante de Cadet*, du nom de son inventeur. Elle sera étudiée plus loin.

L'acétate de potasse fondu, est un sel anhydre qui renferme :

1 at. acide acétique	=	643,52	ou bien	52,25
1 at. potasse	=	587,91		47,75
		1231,43		100,00

Ce sel est employé en médecine comme fondant. Il existe dans un grand nombre de plantes, dont l'incinération fournit du carbonate de potasse.

Acétate de soude. Ce sel cristallise très-facilement, et quand la dissolution renferme un peu de goudron, les cristaux sont très-volumineux : ils le sont moins quand la liqueur est pure. Ces cristaux, au lieu d'être déliquescens comme ceux de soude, sont au contraire efflorescens dans un air sec. L'acétate de soude est soluble dans environ trois fois son poids d'eau froide : il l'est bien plus dans l'eau chaude. L'alcool le dissout aussi, mais en moins grande quantité.

L'acétate de soude possède bien moins de solubilité que celui de potasse. Si les observations suivantes sont exactes, la solubilité augmenterait très-rapidement à partir de 30°.

	Sel dissous par 100 d'eau.
à 6°	25,6
37°	41,0
48°	58,8

Sa saveur est amère et piquante sans être désagréable. Soumis à l'action du feu, il éprouve d'abord la fusion aqueuse, puis la fusion ignée, et si la chaleur est poussée plus loin, il se décompose en donnant du charbon, du carbonate de soude et de l'esprit pyro-acétique. Il est composé de

1 at. acide acétique	= 643,52	ou bien	62,20	100
1 at. soude	= 390,92		37,80	
Acétate de soude sec	= 1034,47		60,51	100
12 at. eau	= 674,88		39,49	
Acétate de soude cristallisé	= 1709,35			

L'acétate de soude fondu, était appelé par les anciens *terre foliée minérale*, par opposition à l'acétate de potasse qu'ils appelaient *terre foliée végétale*. L'acétate de soude sert, comme nous l'avons vu, à obtenir l'acide acétique cristalisable, et nous verrons plus loin qu'il est fabriqué en grand dans les usines qui purifient l'acide pyroligneux. Ce sel, pris à l'état d'impureté, dans lequel se trouve le pyrolignite de soude non purifié, sert à préparer le sodium.

3002. *Acétate de baryte*. Ce sel, qu'on peut se procurer en traitant par l'acide acétique le sulfure de barium délayé dans l'eau, a une saveur âcre et piquante. Il se dissout presque dans son poids d'eau bouillante. Il est un peu moins soluble à froid. 100 parties d'alcool froid en dissolvent à peu près 1 p., et 100 d'alcool bouillant 1 p. 1/2.

Quand on le fait cristalliser à une température inférieure à 15°, il retient, d'après Mitscherlich, une quan-

tité d'eau dont l'oxigène est à celui de la base :: 3 : 1. Les cristaux ressemblent à ceux de l'acétate de plomb, et sont efflorescens. Quand il cristallise à une température d'au moins 15°, il forme des prismes qui s'effleurissent à l'air sans perdre leur forme, et dont l'eau de cristallisation renferme autant d'oxigène que la base.

L'acétate de baryte contient

1 at. baryte	956.88	62.0	100.0
1 at. acide acétique	643.52	40.0	
	1600.40	93.4	100.0
2 at. eau	112.48	6.6	
	1712.88		

Soumis à la distillation, l'acétate, renfermant de l'eau, fournit

Carbonate de baryte	72.2
Charbon.	1.2
Acétone.	18.3
Eau.	6.6
Gaz carburés.	1.7
	100.0

En sorte que l'on peut dire que si l'acétone lui-même ne subissait aucune altération par le feu, la conversion en carbonate de baryte et acétone serait exactement nette.

L'acétate de baryte se décompose avant d'être porté à la chaleur rouge.

Acétate de strontiane. Il est très-soluble dans l'eau. Sa dissolution donne, à 15°, des cristaux dans lesquels la base contient deux fois autant d'oxigène que l'eau de cristallisation. Les cristaux formés à une température plus basse, renferment une quantité d'eau dont l'oxigène est quadruple de celui de la base.

Acétate de chaux. Il cristallise en aiguilles prismatiques d'un éclat soyeux, qui s'effleurissent à l'aide de la chaleur,

en perdant leur eau de cristallisation. Il est soluble dans l'eau : il se dissout aussi dans l'alcool.

Il est formé de

1 at. acide acétique	=	643,52	ou bien	64,37
1 at. chaux	=	356,03		35,64
acétate de chaux	=	999,55		100,00

3003. *Acétate de magnésie.* Il est très-amer, difficilement cristallisable, soluble dans l'eau et dans l'alcool, légèrement déliquescent.

Acétate d'alumine. Ce sel a des propriétés qui rendent son emploi très-précieux dans les manufactures de toiles peintes. Il est incristallisable, très-soluble, fortement hygrométrique, très-styptique et très-astringent. Une chaleur peu élevée suffit pour le décomposer, et volatilise son acide. Quand il est pur, sa dissolution ne se trouble pas par la chaleur; mais quand la liqueur contient de l'alun, du sulfate de potasse, de soude, de magnésie ou d'ammoniaque, du nitrate de potasse, ou bien encore du sel marin, l'élévation de température occasione un dépôt d'alumine. Cette terre se redissout par le refroidissement.

L'acétate d'alumine est le mordant employé habituellement dans la fabrication des toiles peintes. Sa solubilité permet de l'appliquer à l'état de dissolution très-fortement chargée. Etant déliquescent, il reste, en se desséchant, sous forme de pâte, et il ne peut offrir l'inconvénient de détruire, en cristallisant, les dessins des étoffes. Enfin, la facilité avec laquelle il perd son acide le rend propre à céder au tissu dont il est imprégné, de l'alumine ou un sous-sel d'alumine capable de fixer les matières colorantes.

L'acétate d'alumine destiné aux usages de la teinture, se prépare en décomposant, à froid, l'alun par l'acétate de plomb. Il se précipite du sulfate de plomb, tandis qu'il reste dans la liqueur de l'acétate d'alumine et de l'acétate,

ou bien du sulfate de l'autre base de l'alun, suivant que l'on a employé plus ou moins d'acétate de plomb. L'acétate d'alumine que l'on obtient ainsi, n'est donc pas pur, mais le sel avec lequel il est mêlé ne produit aucun effet nuisible sur les couleurs qu'il s'agit de fixer. Avant d'appliquer l'acétate d'alumine sur les parties de la toile que l'on veut teindre, on l'épaissit avec de la gomme, de l'amidon, ou même de la terre de pipe.

On a essayé de substituer à l'acétate de plomb, l'acétate de chaux, dont le prix est bien inférieur. Cette substitution n'est pas toujours convenable, et beaucoup de couleurs souffriraient de l'emploi de ce produit, en raison de la difficulté d'obtenir, par ce moyen, de l'acétate d'alumine exempt de sulfate de chaux, et des inconvéniens qu'offre ce dernier sel dans les opérations tinctoriales.

L'acétate d'alumine supposé anhydre est composé de

3 at. acide acétique	= 1930,56	ou bien	75,025
1 at. alumine	= 642,33		24,975
1 at. acétate d'alumine	= 2572,89		100,000

3004. *Acétates de manganèse.* On les employe pour mordancer les toiles et, surtout, pour y porter de l'oxide de manganèse. Il suffit, pour les obtenir propres à cet usage, de verser de l'acétate de chaux sur le sulfate de manganèse, résidu de la préparation du chlore en grand, que l'on a d'abord saturé au moyen de la craie, qui en précipite tout l'oxide de fer.

L'acétate de manganèse est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il cristallise en tables d'un rouge améthiste, inaltérables à l'air.

L'acétate de tritoxide est un sel très-soluble et extrêmement peu stable, dont on s'est servi en teinture, pour donner une couleur rouge-brun.

Acétate de protoxide de fer. Il est vert à l'état de dissolution dans l'eau, et il se prend par la cristallisation en

une masse rayonnée, qui est parfaitement blanche, quand il est pur. Pour l'obtenir à cet état, on décompose, par l'acétate de plomb, le sulfate de protoxide de fer privé de sulfate de peroxide, et on filtre la liqueur dans une cornue tubulée pleine d'hydrogène, et communiquant à une éprouvette remplie du même gaz. On peut aussi se procurer l'acétate de protoxide, en abandonnant à lui-même un mélange d'acide acétique et de tournure de fer, sans le contact de l'air, ou en versant de l'acide acétique sur le sulfure de fer hydraté. Par l'addition de ce sulfure et d'un peu d'acide acétique, on peut convertir en protoxide le peroxide qui souillerait une dissolution d'acétate de protoxide. Évaporé dans la cornue où s'est faite la dissolution, et refroidi à l'abri de l'air, l'acétate de protoxide de fer se prend en masse blanche et soyeuse.

Les arts ne font pas usage d'acétate de protoxide de fer pris à l'état de pureté. Mais en teinture, on l'emploie mélangé avec celui de peroxide, tel qu'on l'obtient en laissant agir le vinaigre sur le fer au contact de l'air. Les acétates de fer ont sur les sulfates le grand avantage de ne pouvoir nuire comme ceux-ci aux tissus par l'excès de leur acide, et en outre, ils cèdent leur base avec plus de facilité.

Acétate de peroxide de fer. L'acétate neutre de peroxide de fer est très-soluble dans l'eau, de laquelle une douce évaporation le sépare en une gelée d'un rouge-brun très-foncé, déliquescente. Il est soluble dans l'alcool et l'éther sulfurique. Il se décompose avec une excessive facilité. On n'obtient que de l'oxide en l'évaporant à sec. C'est sur cette propriété qu'est fondé un procédé d'analyse applicable aux mélanges de sels de fer et de manganèse, et qui se trouve décrit, tom. III, pag. 141. Toutefois, j'ai remarqué qu'en ménageant convenablement l'évaporation, on obtenait pour résidu un sous-acétate soluble.

L'acétate de peroxide de fer se prépare en grand dans les fabriques d'acide pyroligneux, pour les besoins de

la teinture. On emploie pour cet objet l'acide distillé. On faisait usage d'abord de l'acide qui n'avait reçu aucune sorte de purification ; mais on obtenait alors un sel tellement impur qu'il ne renfermait jamais moins de 2 pour 100 de goudron. Cette matière nuisait à la couleur que l'on fixait sur le tissu, et offrait plusieurs graves inconvéniens. Comme le goudron qui s'attachait à la féraille sur laquelle on versait l'acide pyroligneux ne tardait pas à la préserver de l'action de l'acide, il fallait pour l'en débarrasser la disposer en tas, et y mettre le feu : le goudron se brûlait, et la chaleur produite par la combustion provoquait l'oxidation du fer.

On préfère aujourd'hui prendre l'acide distillé, marquant 3° B. ; ce qui correspond à une richesse de 6 p. 1/2 acide acétique anhydre pour 100 de liquide. On le verse sur de la tournure ou des copeaux de fer, disposés dans un tonneau à deux fonds, muni d'une chantepleure placée dans la partie inférieure. Après quelque temps de contact, il se dégage des bulles d'hydrogène en assez grande quantité. Ce qui s'écoule par la chantepleure est réuni de temps en temps dans le tonneau ; et au bout de trois à quatre jours, la dissolution est ordinairement achevée : elle marque 10° : on la concentre jusqu'à ce qu'elle arrive à 14 ou 15°. Arrivée à ce point, elle est livrée au commerce, et elle y est connue sous le nom de *bouillon noir*. Avec 10 p. de ferrailles on en obtient 100 de bouillon noir.

L'acétate neutre de peroxide de fer est formé de

3 at. acide acétique	1930,56	ou bien	66,355
1 at. peroxide de fer	978,41		33,645
1 at. acétate de peroxide	2908,47		100,00

Le sous-acétate de peroxide de fer, obtenu en évaporant à une chaleur très-douce l'acétate neutre, est soluble dans l'eau, qu'il colore très-fortement. Sa solution, de même

que celle des autres sous-sels de peroxide, se comporte avec certains réactifs tout autrement que les sels neutres et acides de peroxide de fer. Ainsi, le cyanure de potassium et de fer n'y occasione aucun précipité bleu, et il faut pour faire apparaître le bleu de Prusse saturer l'excès d'oxide.

Il y a un autre sous-acétate de peroxide qui se précipite, à l'état de poudre rougeâtre insoluble, de la dissolution de l'acétate neutre de protoxide de fer.

Acétate de zinc. L'acétate de zinc est un astringent énergique : on l'emploie en médecine. Sa dissolution très-étendue convient fort bien pour combattre les inflammations des yeux et des paupières. Il est très-soluble, et cristallise en lames hexagones légèrement efflorescentes.

Acétate de nickel. Il est soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Ses cristaux sont verts et légèrement efflorescens.

Acétate de cobalt. Sa solution est rouge : par l'évaporation elle donne une masse violette, déliquescente.

3005. *Acétate d'antimoine.* Ce sel est très-soluble, et forme de petits cristaux. On l'employait autrefois comme vomitif.

Acétate de protoxide de cuivre. Il se sublime en paillettes nacrées, ou sous forme de cristaux légers lanugineux, blancs, dans les appareils où l'on distille l'acétate de deutoxide neutre, surtout quand on chauffe avec ménagement, et dans ce cas, on peut en obtenir 20 pour 100. Mis en contact avec l'eau, il se décompose en acétate de deutoxide de cuivre et en cuivre métallique pulvérulent. L'action de l'air humide produit le même effet.

3006. *Acétates de deutoxide de cuivre.* On en distingue jusqu'à cinq variétés.

Verdet. L'acétate neutre, qui est très-vénéneux, cristallise en prismes rhomboïdaux d'un vert bleuâtre légèrement efflorescens. Ils se dissolvent en petite quantité dans l'alcool, et complétement dans cinq fois leur poids

d'eau bouillante. La solution aqueuse étendue se décompose par la chaleur, et laisse déposer un sel tribasique. L'acétate de cuivre est employé en teinture. Autrefois, on en faisait un grand usage pour la préparation du vinaigre radical, mais depuis la découverte des méthodes qui procurent l'acide pyroligneux pur et cristallisé, sa consommation se restreint de plus en plus. Quand on le soumet à la distillation, il perd d'abord de l'eau de cristallisation, puis de l'acide acétique auquel se mêle de l'esprit pyroacétique; il donne naissance à un peu d'acétate de protoxide qui se sublime en cristaux neigeux et blancs. Il se dégage du gaz carbonique et des gaz inflammables, et il reste un résidu de cuivre, avec quelques traces de charbon. Ce cuivre est à un état de division qui le rend capable de brûler comme de l'amadou lorsqu'on y met le feu en un point. Ce résidu est même pyrophorique, pourvu que la température soit un peu élevée.

Chauffé au contact de l'air, l'acétate de cuivre prend feu et brûle avec une belle flamme verte.

Quand on ajoute du sucre à une dissolution aqueuse d'acétate de cuivre et qu'on fait bouillir, il se précipite bientôt une poudre rouge cristalline, composée de petits octaèdres microscopiques, et entièrement formée de protoxide de cuivre pur.

La liqueur filtrée reste colorée en vert bleuâtre. Elle n'éprouve plus d'action de la part du sucre, et le cuivre paraît y être engagé dans une combinaison particulière, qu'il serait fort curieux d'étudier à fond.

Les Hollandais furent d'abord seuls en possession du procédé de fabrication de l'acétate neutre de cuivre, et pour rendre leur secret plus difficile à pénétrer, ils donnaient à ce sel le nom de vert distillé. On le connaît communément aujourd'hui dans le commerce sous les noms de verdet et cristaux de Vénus.

C'est Montpellier qui fournissait plus tard presque toute

la France de verdet. On l'y obtient au moyen du vinaigre et du vert-de-gris ou sous-acétate de cuivre. On fait chauffer ensemble 1 p. de vert-de-gris récemment préparé, et 2 p. de bon vinaigre distillé; on agite de temps en temps avec une spatule de bois, et quand la couleur du liquide n'augmente plus d'intensité, on le laisse déposer, puis on le décante. On verse de nouveau vinaigre sur le dépôt, et s'il se colore moins que le premier on y ajoute un peu de vert-de-gris. Les résidus épuisés ne consistent qu'en cuivre peu oxidé. On les distribue en couches de 2 pouces d'épaisseur, au plus, sur des planches étagées autour de l'atelier. On les humecte, de temps en temps, avec du vinaigre et on renouvelle les surfaces. Celles-ci se recouvrent d'efflorescences que l'on traite comme le premier vert-de-gris. Quant à la dissolution, on la fait évaporer jusqu'à pellicule, et on la fait cristalliser dans des vases où l'on place des tiges de bois fendues en quatre à l'un des bouts, autour desquelles les cristaux viennent se groupper en grosses grappes.

L'acétate neutre de deutoxide de cuivre est formé de

1 at. acide acétique =	643,52	ou bien	56,48	100
1 at. oxide de cuiv. =	495,6		43,52	
	1139,12		90,01	100
2 at. eau	112,62		8,99	
	1251,62			

La distillation de l'acétate neutre de cuivre fournit des produits fort remarquables, et un peu variés, selon qu'elle est lente ou rapide.

La distillation lente exécutée au bain de sable, donne immédiatement naissance à un produit volatil, blanc, qui vient se condenser en houppes cristallines, tant à la surface du résidu, que vers le dôme et même dans le col de la cornue. Il est facile de s'assurer que cette substance

consiste en acétate de protoxide de cuivre, car lorsqu'on la traite par l'eau, elle donne du cuivre très-divisé, et une dissolution d'acétate de deutoxide bleue.

En même temps que cet acétate de protoxide prend naissance, le reste de la matière éprouve des changemens qu'il était plus aisé de prévoir. Le cuivre se réduit aux dépens de l'acide acétique; il se dégage du gaz acide carbonique et quelques gaz inflammables. Une portion de l'acide acétique, qui n'est pas employée à ces réactions, se dégage en nature. Une autre portion se convertit en acétone, surtout vers la fin de la distillation.

Adet a obtenu, en distillant l'acétate neutre au bain de sable, les résultats suivans :

Résidu de cuivre très-divisé mêlé de charbon. .	31,2
Acétate de protoxide.	8,8
Prod. liquide formé d'acide acétiq. et d'acétone	48,2
Gaz ou perte.	11,8
Acétate distillé.	100,0

Le produit liquide qu'on recueille dans le récipient est formé d'acide acétique, d'eau, d'acétone et d'acétate de deutoxide de cuivre; il est troublé par quelque peu de cuivre très-divisé. Ces deux dernières substances proviennent de l'acétate de protoxide qui s'est sublimé pendant la distillation, et qui s'est décomposé en se dissolvant dans l'acide liquide qui est venu se condenser, après lui, dans le col de la cornue. Il serait utile de vérifier, si la production de l'acétate de protoxide de cuivre, n'est pas accompagnée de celle de quelque acide volatil.

Quand la cornue est chauffée à feu nu, et brusquement, on obtient moins de cet acétate de protoxide.

MM. Derosne, en opérant sur 20 kilogr., ont obtenu les résultats suivans, dans une opération exécutée à feu nu et prolongée pendant deux jours.

Résidu de cuivre mêlé d'un peu de charbon.	34,5
Produit liquide.	49,0
Produits gazeux ou perte. . . .	16,5
	100,0

Le produit liquide a été séparé en quatre parties, qu'on a eu soin de recueillir séparément, et qui différaient beaucoup entre elles.

La première était légèrement bleue, d'une odeur acide faible, et pesait	13,5
La seconde, d'une odeur plus forte, était plus foncée	15,1
La troisième, plus foncée encore, d'une odeur fortement acide et un peu empyreumatique.	19,1
Le quatrième, faiblement acide, d'une odeur empyreumatique et d'une couleur citrine.	1,3
	49,0

Il résulte clairement de ces détails que, dans la distillation de l'acétate de cuivre hydraté, l'eau tend à se dégager la première; qu'on obtient ensuite le produit le plus acide, avec les produits résultant de la destruction de l'acétate de protoxide qui se volatilise; et qu'enfin, il se forme de l'acétone pour produit principal, vers la fin de l'opération.

Pour purifier le produit liquide ainsi préparé, il faut le soumettre à la distillation; l'acétate de cuivre qui le colore reste pour résidu; l'acétone, l'eau et l'acide acétique se dégagent dans l'ordre suivant lequel on vient de les désigner. Mais par la seule distillation, il serait difficile de séparer tout l'acétone, bien que les premiers produits en soient très-chargés.

C'est l'acide impur, que cette rectification fournit, qui se livre au commerce sous le nom de *vinaigre radical*. On en fabrique encore quelque peu.

Vert de gris. Le vert-de-gris du commerce se présente

sous deux aspects différens : tantôt il est d'un bleu clair, et se compose d'acétate de cuivre sesquibasique; tantôt il est verdâtre, et il consiste dans ce cas, qui est le plus ordinaire, en acétate bibasique. Ce dernier sel a une apparence moins cristalline : tous les deux sont hydratés. Il y a en outre encore une autre sorte de vert-de-gris, qu'il ne faut pas confondre avec le sous-acétate de cuivre. C'est la substance verte qui se forme par l'action de l'air humide sur les vases qu'on n'a pas soin de nettoyer. Ce vert-de-gris est un sous-carbonate de cuivre.

A Montpellier, il existe quelques fabriques qui emploient le marc de raisin à former du vert-de-gris. On l'abandonne à lui-même, jusqu'à ce que la fermentation acide commence; puis, on le place par couches alternatives sur un sol carrelé, au rez-de-chaussée, avec des lames de cuivre dont la surface a été préalablement attaquée par une solution aqueuse de vert-de-gris. C'est une couche de marc qui doit terminer la masse. Au bout d'environ quinze jours, les lames de cuivre sont recouvertes d'une assez grande quantité d'acétate de cuivre; on les retire, on les mouille avec de l'eau, on les expose pendant un mois à l'air. L'acétate absorbe de l'eau, et se combinant avec l'oxide de cuivre qui prend naissance, produit un sous-sel qui cristallise en houppes fibreuses et soyeuses. On sépare la couche de sel formé, afin de pouvoir remettre le cuivre non attaqué en contact avec le marc. On fait passer, par ce moyen, tout le métal à l'état d'acétate sesquibasique.

Enfin, on enferme le sel dans des sacs de peau que l'on met en presse et que l'on retourne en divers sens, de manière à leur donner la forme de cubes, sous lesquels on les voit dans le commerce.

A Grenoble, on arrose le cuivre de vinaigre, et en Suède on empile les lames de cuivre avec des morceaux de drap épais trempés dans du vinaigre, et l'on obtient ainsi de l'acétate bibasique.

La facilité avec laquelle le vinaigre attaque le cuivre sous l'influence de l'air, est souvent la cause d'accidens fâcheux, résultant de l'emploi de ce métal dans la cuisine. L'acide acétique ne peut dissoudre de cuivre pendant l'ébullition du liquide; mais à froid, celui-ci pouvant tenir de l'oxigène en dissolution, le métal se trouve placé dans les circonstances favorables à la production de l'acétate, et les mets que l'on y a préparés peuvent se trouver souillés de ce sel vénéneux.

Acétate de cuivre sesquibasique. L'acétate de cuivre sesquibasique est insoluble dans l'alcool même non rectifié. L'eau au contraire le dissout, et la solution dépose un sel basique quand on la chauffe. L'acétate sesquibasique de cuivre cristallise d'une manière peu régulière. Une température, qui ne dépasse pas 100°, lui fait perdre la moitié de l'eau qu'il retient, et le rend un peu plus vert. On obtient ce sel, en versant dans une dissolution concentrée et bouillante d'acétate neutre, de l'ammoniaque par petites portions, jusqu'à ce que le précipité qu'elle forme se dissolve. Le sel se dépose en masse par le refroidissemeut de la liqueur. On le lave à l'alcool étendu après l'avoir pressé entre des doubles de papier. L'alcool ajouté à la dissolution en précipite une nouvelle quantité. C'est aussi l'acétate sesquibasique de cuivre qui se dépose, sous forme de masse bleue non cristalline, au commencement de l'évaporation spontanée de la liqueur obtenue, en traitant par l'eau le vert-de-gris du commerce. Voici la composition de cet acétate :

2 at. acide acétique	= 1287,04	ou bien	46,39	100
3 at. oxide de cui.	= 1486,8		53,61	
sel anhydre	= 2773,84		80,43	100
12 at. eau	= 674,9		19,57	
sel cristallisé	3448,74			

Les cristaux chauffés à 100°, contiennent :

Acétate sesquibasiq. anhydre	—	2773,84 ou bien	89,16
6 at. eau	—	337,4	10,84
Acétate sesquib. seché à 100°	—	3111,24	100,00

Acétate de cuivre bibasique. Il est formé de :

1 at. acide acétique	—	643,2 ou bien	27,85
2 at. oxide de cuivre.	—	991,2	42,92
1 at. eau	—	674,9	29,22
		2309,3	100,00

Ce sel cristallise en paillettes bleues. L'eau le décompose en sel plus basique insoluble, et en acétates neutre et sesquibasique qui se dissolvent. En épuisant l'action de l'eau, on obtient dans la liqueur environ 1/10 de l'oxide à l'état de sel neutre, et 1/5 à l'état de sous-sel. Une chaleur de 60° suffit pour détruire l'acétate de cuivre bibasique. Il se dégage 24,5 pour 100 d'eau, et il reste une masse verte formée d'un mélange d'acétate neutre et d'acétate tribasique, contenant l'un et l'autre de l'eau de cristallisation, et entre lesquels l'acide se trouve également partagé.

Acétate tribasique. L'acétate tribasique est insoluble dans l'eau. Il paraît que c'est le plus stable des composés formés par l'acide acétique et l'oxide de cuivre. Cependant, des lavages prolongés à l'eau bouillante le transforment en acétate plus basique encore et acétate soluble. Il se produit, quand on traite le vert-de-gris par l'eau; quand on fait macérer l'acétate sesquibasique avec de l'hydrate de cuivre, et quand on verse dans la solution d'acétate neutre une quantité d'ammoniaque insuffisante pour redissoudre le précipité. Il est formé de

1 at. acide acétique	=	643,52 ou bien	27,98
3 at. oxide de cuivre	=	1486,80	64.67
3 at. eau	=	168,52	7,35
		2298,84	100,00

Il est enfin un acétate de cuivre excessivement basique dont voici la composition :

1 at. acide acétique	=	643,52 ou bien	2,49
48 at. oxide de cuivre	=	23788,80	92,27
24 at, eau	—	1349,80	5,24
		25,782,12	100,00

Il se précipite quand on chauffe une dissolution étendue du sel neutre, et mieux encore, celle du sel sesquibasique. Quand cette dernière est très-étendue, une température de 20 à 30° suffit pour décomposer le sel dissous. Le précipité est d'un brun tellement foncé, qu'il paraît noir quand il est réuni. Il brûle à l'air avec une légère détonation et en lançant des étincelles. L'eau, après un lavage long-temps prolongé, le décompose en dissolvant un acétate plus riche en acide, et laisant de l'oxide de cuivre tellement ténu qu'il passe aisément au travers des filtres.

Le sucre, en dissolution dans l'eau, jouit de la propriété de dissoudre les sous-acétates de cuivre. 48 p. de sucre opèrent la dissolution d'une partie de vert-de-gris. La liqueur est verte, et elle résiste à l'action de l'ammoniaque, de l'hydrogène sulfuré, ainsi qu'à celle du cyanure jaune de potassium et de fer.

3007. *Acétate de plomb.* L'oxide de plomb se combine en plusieurs proportions à l'acide acétique.

L'acétate neutre est connu sous le nom de *sel* ou de *sucre de Saturne.* Il se rapproche en effet du sucre par sa saveur et son aspect. Il cristallise en prismes allongés à quatre pans, terminés par des sommets dièdres. Ils sont efflorescens, et solubles dans l'eau et dans l'alcool. La présence de ce sel dans l'eau n'en augmente presque pas le point d'ébullition. L'acétate de plomb commence à éprouver la fusion aqueuse à 57°,5. Vers 100°, le liquide entre en ébullition, perd son eau de cristallisation, et se prend en masse anhydre et formée de lamelles feuilletées. Pour

le fondre de nouveau, il faut chauffer plus fortement; vers 280° le sel est complétement liquide. Ensuite il se dégage des vapeurs d'acide acétique et un peu d'esprit pyroacétique. Si on laisse refroidir le résidu, on a de l'acétate tribasique à l'état d'une masse cristalline feuilletée. En prolongeant l'action de la chaleur, on obtient de l'esprit pyroacétique et de l'acide carbonique. Le résidu de la distillation est du plomb très-divisé et doué d'une grande combustibilité.

L'acétate de plomb en dissolution est décomposé par l'acide carbonique. Il se précipite un peu de carbonate de plomb, et il y a un peu d'acide acétique mis en liberté, qui préserve le reste du sel de l'action du gaz carbonique. La petite quantité de cet acide contenue dans l'air peut même altérer l'acétate de plomb effleuri, dont une partie passe à l'état d'acide acétique qui se volatilise.

Le sel de saturne est formé de

1 at. protoxide de plomb	1395,0	68,5	100
1 at. acide acétique	643,5	31,5	
	2038,5	85,8	100
6 at. eau	337,5	14,2	
	2376,0		

On le fabrique en dissolvant la litharge dans l'acide acétique, ou en faisant agir celui-ci conjointement avec l'oxigène de l'air sur le plomb métallique.

Voici comment s'exécute le premier procédé qui, dans le plus grand nombre de cas, est le plus avantageux. On mêle de l'acide acétique provenant de la distillation du bois, bien exempt de matière huileuse, et marquant au plus 8° à l'aréomètre, avec la quantité de litharge convenable pour la saturation. La dissolution se fait immédiatement avec une grande production de chaleur. On entretient l'élévation de température en faisant un peu de feu sous la chaudière dans laquelle on opère. On ajoute

de l'eau provenant des lavages des opérations antérieures, et on amène la dissolution à 48 ou 55°, suivant qu'on cherche à obtenir le sel à un état plus ou moins compacte. On l'abandonne au repos pendant quelque temps, et quand elle est limpide, on la verse dans des terrines. Quand la cristallisation s'est opérée, on les place de champ le long d'une rigole légèrement inclinée et conduisant à un petit réservoir. Au bout de 36 heures, la cristallisation est ordinairement achevée. On obtient ainsi les trois quarts du sel, et on fait sécher les cristaux dans une étuve, à une très-douce température afin qu'ils ne s'effleurissent point. Les eaux mères sont jointes aux dissolutions subséquentes, ou évaporées et reportées dans les cristallisoirs. Les cristaux que l'on en retire sont ordinairement colorés : on les purifie par une seconde cristallisation. Quand les eaux mères refusent de cristalliser, on les décompose par l'acide sulfurique pour en extraire l'acide acétique, ou par le carbonate de soude, qui précipite du carbonate de plomb et laisse dans la liqueur de l'acétate de soude. Le carbonate de plomb peut servir, comme la litharge, à former de l'acétate de plomb, et l'acétate de soude peut donner de l'acide acétique.

Les litharges traitées par l'acide acétique laissent un résidu composé de matières terreuses, d'argent, de plomb. On l'exploite comme minerai d'argent. Quand les litharges contiennent de l'oxide de cuivre, on peut enlever tout ce métal à la liqueur, en y mettant des lames de plomb; car le plomb décompose l'acétate de cuivre. Mais beaucoup de consommateurs préfèrent trouver dans le sel de saturne la teinte azurée que lui donne une petite quantité de sel de cuivre.

Autrefois, on ne préparait guère de sel de saturne autrement que par l'action de l'acide acétique et de l'air sur le plomb. Ce métal doit être pris à l'état de lames minces, et l'on doit éviter sa présence dans la liqueur d'où l'on

et il vaut mieux le préparer par la coulée que par le laminage; il est moins dense et plus aisé à attaquer. On le fond dans une chaudière en fer, et on le puise avec une cuiller pour le couler dans une bassine ovale en cuivre, où on l'étale par un mouvement brusque de rotation. On l'obtient en lames d'environ un millimètre d'épaisseur. On le coupe avec une hache, et on en distribue les morceaux dans des terrines. Elles reçoivent chacune environ 2 à 3 kilogr. de plomb, et un kilogr. de vinaigre distillé. Les surfaces de métal, qui ne sont pas submergées, se recouvrent d'une couche d'oxide. Il faut, deux ou trois fois par jour, plonger les lames extérieures dans le liquide et découvrir au contraire les autres. Quand les lames sont très-amincies, on en ajoute de nouvelles. Le vinaigre mis en digestion avec le plomb, prend une teinte grise laiteuse d'autant plus intense qu'il est plus faible. Elle est due à des particules de plomb qui restent en suspension. Le liquide concentré jusqu'aux deux tiers, dans des chaudières de cuivre étamé, filtré, puis évaporé jusqu'au point convenable, cristallise par le refroidissement. Les résidus métalliques sont mis de nouveau en contact avec le vinaigre. Celui-ci opère la dissolution du plomb avec une rapidité d'autant plus grande, qu'il est plus concentré. Par ce mode de fabrication, on obtient, nécessairement, de l'acétate de plomb exempt de cuivre.

Acétate de plomb tribasique. L'acétate de plomb tribasique se produit facilement, quand on fait digérer l'acétate neutre avec du massicot, ou de la litharge en poudre bien privée d'acide carbonique. Il faut employer 15 p. de litharge, pour 10 p. de sel neutre, et il en reste environ 4 p. La dissolution filtrée et évaporée donne une masse saline d'acétate de plomb tribasique. Il ne retient pas d'eau, et n'affecte jamais la forme de cristaux déterminés. Il nuit à la cristallisation de l'acétate neutre,

retire le sel de saturne par la cristallisation. Le sous-acétate de plomb se dissout dans l'eau, mais non dans l'alcool, qui au contraire le précipite de sa dissolution aqueuse concentrée. Il verdit le sirop de violette, et ramène au bleu le tournesol rougi. La dissolution se trouble à l'air, et absorbe l'acide carbonique aussi facilement que l'eau de chaux. L'eau distillée y produit ordinairement un précipité, en raison de l'acide carbonique qu'elle contient. La solution étendue de ce sel, mêlée d'un peu d'esprit-de-vin, est employée en médecine sous le nom d'*eau de Goulard*, ou d'*eau minérale*. Quand ce sel est préparé avec du vinaigre, et que la dissolution est suffisamment concentrée, elle a une apparence un peu sirupeuse, et forme l'extrait de saturne.

L'acétate de plomb tribasique est formé de :

1 at. acide acétique	—	643,5 ou bien	13,34
3 at. oxide de plomb	—	4183,8	86,66
		4827,3	100,00

Acétate de plomb sexbasique. Quand on précipite la dissolution de l'acétate de plomb tribasique par l'ammoniaque, on obtient une poudre blanche d'acétate encore plus basique. Ce sel peut se former encore, en faisant digérer cette dissolution avec de l'oxide de plomb. Dans ce cas, la dissolution perd la plus grande partie du plomb qu'elle contient. Sa saveur douce disparaît pour faire place à une saveur purement astringente. Le sel qui se produit est très-peu soluble, surtout à froid ; sa dissolution concentrée à chaud, cristallise par le refroidissement. Il contient une petite quantité d'eau de cristallisation. Quand on la lui enlève, il prend une teinte légèrement rougeâtre, et reste formé de :

1 at. acide acétique	—	643,2 ou bien	7,14
6 at. oxide de plomb	—	8367,6	92,86
		9010,8	100,00

Les usages des acétates de plomb neutre et tribasique sont importans. L'acétate neutre est employé dans les manufactures de toiles peintes pour préparer l'acétate d'alumine ; il s'emploie aussi quelquefois en médecine. Le sous-acétate, qui sous plusieurs formes est également mis en usage en médecine, sert à fabriquer la céruse. De plus, ces deux sels sont fréquemment employés pour les analyses, et pour la préparation d'un grand nombre de matières organiques.

Acétate de bismuth. L'oxide de bismuth se dissout dans l'acide acétique, mais sans pouvoir le saturer ni former de sel cristallisable. Pour obtenir l'acétate neutre de bismuth, il faut mêler ensemble des dissolutions chaudes et concentrées de nitrate de bismuth et d'acétate de potasse ou de soude. L'acétate de bismuth cristallise en paillettes par le refroidissement. Le nitrate de bismuth perd la propriété de précipiter par l'eau, quand on y ajoute du vinaigre.

3008. *Acétate de protoxide de mercure.* Ce sel est remarquable parmi les acétates, en ce qu'il est peu soluble à froid, et qu'il est anhydre. On peut, à son aide, reconnaître la présence de petites quantités d'acide acétique, parce qu'une dissolution d'un acétate soluble précipite, quand elle est concentrée, le protonitrate de mercure. L'acide acétique lui-même opère cette précipitation, quand il est concentré. Le précipité possède une apparence particulière. Il est blanc, micacé, flexible et comme gras. Ses lamelles imitent l'aspect des écailles de poisson. Une légère chaleur décompose l'acétate de mercure, et fournit du gaz carbonique, de l'acide acétique très-concentré et du mercure métallique. La lumière le noircit. La chaleur de l'étuve suffit pour l'altérer au bout de quelques jours, même quand elle ne dépasse pas 40°. Il se manifeste, à la surface, des taches rouges qui paraissent être du deutoxide de mercure.

A la température ordinaire, il faut plus de 300 parties d'eau pour en dissoudre une d'acétate. La chaleur facilite cette dissolution, et la liqueur cristallise par le refroidissement. Quand on fait bouillir cette dissolution, elle laisse déposer du mercure, et il se forme de l'acétate de deutoxide. Mais ce phénomène est fort limité, et la majeure partie échappe à cette réaction.

L'alcool ne dissout pas ce sel à froid, mais à chaud il l'attaque et lui enlève son acide.

Cet acétate renferme

1 at. protoxide de mercure	2631,6	80,46
1 at. acide acétique	643,2	19,54
	3274,8	100,00

Ce sel s'obtient toujours par la voie des doubles décompositions : on verse le nitrate de protoxide de mercure, le plus neutre possible, dans une solution d'acétate de soude, en ayant soin qu'il reste un excès de cette dernière.

On pense, généralement, que ce sel était employé par Keyser dans la confection de ses dragées. Mais M. Robiquet, ayant eu l'occasion de voir le sel laissé en magasin par Keyser après sa mort, s'est assuré qu'il était formé d'acétate de deutoxide.

Acétate de deutoxide de mercure. On peut l'obtenir en faisant bouillir l'oxide rouge de mercure avec du vinaigre de bois purifié. La liqueur donne par le refroidissement, si elle est suffisamment concentrée, des cristaux de ce sel.

Il se présente en lames nacrées, demi-transparentes, faciles à pulvériser, et très-solubles dans l'eau qui en prend le quart de son poids à 10°, et presque son poids à la température de l'ébullition.

C'est encore un sel anhydre, car il renferme seulement

1 at. deutoxide de mercure	1365,8	68,12
1 at. acide acétique	643,2	31,88
	2009,0	100,00

On le prépare directement en faisant bouillir, pendant quelques instans, 100 parties d'oxide rouge de mercure avec 380 parties de vinaigre de bois pur, à 4° de l'aréomètre. Quand on substitue l'hydrate de mercure à l'oxide, il se forme une certaine quantité d'acétate de protoxide.

Acétate d'argent. C'est encore un sel anhydre. Il ressemble singulièrement à l'acétate de protoxide de mercure, et peut, comme lui, servir de réactif pour accuser la présence de l'acide acétique, car l'eau n'en dissout certainement pas un deux-centième de son poids à froid. On prépare donc ce sel par double décomposition, en versant du nitrate d'argent dans de l'acétate de soude.

L'acétate d'argent est en lames nacrées, flexibles, blanches, et semblables à des écailles de poisson. Il est composé de

1 at. oxide d'argent	1451,0	69,5
1 at. acide acétique	643,2	30,5
	2094,2	100,0

Quand on le chauffe, il fournit de l'acide acétique très-concentré, et laisse un résidu d'argent métallique, mêlé de quelques traces de charbon.

ACÉTONE.

3009. Sous ce nom, on désigne aujourd'hui l'*esprit pyroacétique.* On obtient l'acétone en distillant les acétates neutres à base alcaline, et on se sert, de préférence, de l'acétate de chaux.

On met dans une cornue de grés un ou deux kilogr. d'acétate de chaux; on adapte à la cornue une allonge et un ballon tubulé, convenablement refroidi. La distilla-

tion conduite avec lenteur, est poussée jusqu'à ce qu'on ne voie plus passer de liquide.

On obtient ainsi trois sortes de produits. La cornue contient du carbonate de chaux, coloré par un peu de charbon. Le récipient renferme de l'eau tenant l'acétone en dissolution, avec quelques traces d'un produit goudronneux. Enfin, il se dégage des gaz qui consistent en acide carbonique, oxide de carbone et hydrogène carboné.

Le produit liquide, qui est parfaitement neutre, étant rectifié plusieurs fois au bain-marie sur le chlorure de calcium, se débarrasse de l'eau et du goudron. Quand son point d'ébullition devient constant, on a de l'acétone pur.

Celui-ci renferme

C^6 —	229.55	62.5
H^6 —	37.50	10.2
O —	100.00	27.3
	367.05	100.0

La densité de la vapeur de l'acétone est égale à 2,019 d'après mes expériences. Si la formule précédente correspond à deux volumes de vapeur, cette densité calculée serait égale à 2,022.

Il est facile de se rendre compte de la production de l'acétone. En effet, l'acétate de chaux étant converti en carbonate de chaux aux dépens de l'oxigène et du carbone de l'acide acétique, le reste des élémens se trouve précisément en rapport tel, qu'il en résulte deux volumes d'acétone, ainsi qu'on le voit dans la formule suivante :

$$CaO, C^8 H^6 O^3 = CaO, C^2 O^2 + C^6 H^6 O.$$

L'acétone est liquide, incolore, très-fluide à la manière de l'alcool, doué d'une odeur aromatique particulière. Sa densité est de 0,792. Il bout à la température de 56° c. quand il est pur.

Il se mêle en toutes proportions avec l'eau, avec l'alcool, avec l'éther sulfurique, participant tout-à-fait, par là, des propriétés de l'alcool.

Il brûle avec une flamme blanche, volumineuse et un peu fuligineuse. L'air est sans action sur lui; les alcalis ne l'altèrent pas non plus; mais ces derniers corps, avec le contact de l'air, exercent sur lui une réaction profonde. L'oxigène est absorbé, et il se développe une matière brune.

L'acétone dissout moins de sels que l'alcool. Il n'exerce aucune action sur le chlorure de calcium.

L'acide sulfurique le dissout avec dégagement de chaleur. Quand on distille le mélange, on ne recueille aucun produit particulier. Il paraît, d'après M. Liebig, qu'il se forme une combinaison acide particulière, quand on fait agir ainsi l'acide sulfurique sur l'acétone.

L'acétone distillé avec le chlorure de chaux, donne un produit particulier que nous étudierons plus loin, sous le nom de *chloroforme*.

Quand on fait passer du chlore sec dans de l'esprit pyroacétique, la liqueur s'échauffe, fournit beaucoup d'acide hydrochlorique, et se colore en vert jaunâtre ou en jaune. Mais bientôt la réaction diminue, et ne reprend quelque activité qu'autant qu'on porte le produit presqu'à l'ébullition, pendant que l'on y fait passer le courant de chlore.

Mêlée d'acide sulfurique concentré, cette liqueur laisse séparer un produit oléagineux que l'on décante, et qu'on rectifie sur un peu de chaux vive.

Ce nouveau produit est oléagineux, d'une teinte ambrée, plus pesant que l'eau, qui ne le dissout pas, et d'une odeur singulièrement pénétrante. Sa densité est de 1,33.

On peut représenter sa composition par la formule suivante :

C^6. . .	229,56	28,9
H^4. . .	25,00	3,1
Ch^2. .	442,64	55,6
O. . .	100,00	12,4
	797,20	100,0

L'acétone a donné à Chenevix, par simple ébullition avec les acides nitrique ou hydrochlorique, des produits particuliers, qui n'ont pas été étudiés.

L'acétone est sans usages.

LIQUEUR DE CADET.

3010. C'est sous le nom de *liqueur fumante de Cadet* qu'on désigne le produit résultant de la distillation d'un mélange d'acide arsénieux et d'acétate de potasse.

Ce produit est facile à préparer. On mêle parties égales d'acétate de potasse et d'acide arsénieux, et on soumet le mélange à la distillation, dans une cornue de verre munie d'une allonge et d'un récipient entouré de glace. Celui-ci doit être pourvu d'un tube qui porte les gaz dans une cheminée bien ventilée. Il faut luter avec soin toutes les jointures, et se mettre le mieux possible à l'abri des gaz ou vapeurs, qui pourraient s'échapper pendant la durée de cette opération.

Un peu au dessous de la chaleur rouge, les deux corps réagissent et fournissent des vapeurs très-épaisses, qui disparaissent quand l'air de l'appareil est dépouillé d'oxigène.

On obtient, dans le récipient, de l'eau, une huile pesante et de l'arsenic très-divisé. Il reste dans la cornue du carbonate de potasse et de l'arsenic métallique. Il se dégage du gaz acide carbonique, de l'oxide de carbone, de l'hydro-

gène arseniqué, de l'hydrogène carboné, pendant toute la durée de l'opération.

On rassemble dans un entonnoir le produit liquide brut, et on attend que l'huile pesante qu'il renferme ait gagné le bas du vase, pour la faire tomber dans une cornue de verre où on la distille avec précaution. L'arsenic reste dans la cornue. Le produit obtenu renferme de l'eau; pour l'en débarrasser, il suffit de le mettre en contact avec le chlorure de calcium.

La liqueur de Cadet est incolore, horriblement fétide, et d'une odeur tenace qui se fixe sur les étoffes. Elle est très-vénéneuse, et agit très-fortement sur l'économie, même quand on se borne à respirer quelque peu de sa vapeur, ce qu'on ne peut guère éviter, quand on en prépare. Elle occasione des douleurs d'entrailles très-persistantes.

Exposée à l'air, cette liqueur exhale d'épaisses fumées. Si on en laisse tomber quelques gouttes sur le sol ou sur du papier, elle s'enflamme. Enfermée dans un flacon mal bouché, elle cristallise au bout de quelque temps. A l'air et par son action lente, elle se convertit, peu à peu, en acide acétique et acide arsénieux, d'après M. Thénard.

Le chlore gazeux l'enflamme sur-le-champ. Mise en contact avec une dissolution de chlore, elle se change encore en acide arsénieux, acide hydrochlorique, et acide acétique.

Cette liqueur m'a paru formée de

Carbone.	24,5
Hydrogène. . . .	5,6
Arsenic.	69,0
	99,0

Ce qui semblerait répondre à la formnle $C^8\ H^{12}\ As$.

Mais je suis loin de regarder cette analyse comme définitive, à cause des difficultés qu'on éprouve à se procurer une matière que l'on puisse regarder comme pure.

ACIDE LACTIQUE.

SCHÉELE, *Opusc.*, t. 2, p. 101.
BRACONNOT, *Ann. de chim.*, t. 86, p. 84; et *Ann. de chim. et de phys.*, t. 50, p. 376.
BERZÉLIUS, *Traité de chim.*
CORRIOL, *Journ. de pharmacie*, t. 19, p. 155 et 373.
J. GAY-LUSSAC et PELOUZE, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 52, p. 410.

3011. L'acide lactique, découvert par Schéele, dans le petit-lait, et retrouvé par M. Berzélius dans la chair musculaire, dans le sang, et plusieurs autres liquides animaux, fut considéré par un grand nombre de chimistes comme de l'acide acétique modifié par la présence d'une matière organique fixe. Dans le but de vérifier la justesse de cette opinion, M. Berzélius chauffa au rouge-brun l'acide lactique, pour détruire les impuretés qu'on supposait mêlées à l'acide acétique, et fit passer en même temps sur lui un courant de gaz ammoniaque. Il n'obtint pas d'acétate d'ammoniaque. Cette expérience établit d'une manière incontestable, que l'acide lactique ne renferme pas d'acide acétique tout formé, et ne permet guère de penser qu'il puisse consister en une combinaison de cet acide avec une matière fixe.

Schéele retirait l'acide lactique du petit-lait, en réduisant le liquide au huitième de son volume, et séparant au moyen du filtre, le fromage qui s'était déposé; il précipitait le phosphate de chaux tenu en dissolution dans la liqueur, en la saturant par la chaux; enfin, il isolait l'acide en précipitant la chaux par une quantité convena-

ble d'acide oxalique. Il concentrait le liquide clair, en consistance de sirop, et débarassait l'acide de quelques sels, en le dissolvant dans l'alcool rectifié.

M. Berzélius a obtenu l'acide lactique pur en reprenant le précédent, qui retient encore quelques impuretés. Après l'avoir dissous dans l'alcool concentré, il verse dans la liqueur de l'acide tartrique en dissolution dans l'alcool, jusqu'à ce qu'il ne manifeste plus de précipité de tartrate acide de potasse. Il laisse ensuite déposer pendant un ou deux jours dans un lieu froid. Il évapore l'alcool, reprend le résidu par l'eau, et ajoute à la dissolution du carbonate de plomb bien broyé, tant qu'il s'en dissout. Il traite le sel de plomb par le charbon animal, puis par l'hydrogène sulfuré. Il chasse l'excès de ce gaz, et il ajoute de l'hydrate de protoxide d'étain, nouvellement préparé, et encore humide, dans la liqueur, en agitant de temps en temps. Au bout de plusieurs jours, on recueille le lactate basique de protoxide d'étain qui s'est déposé, on le traite par l'hydrogène sulfuré, et on a ainsi l'acide lactique pur. Mais, une grande partie de cet acide reste en dissolution, combiné avec du peroxide d'étain, dont la formation est due à l'action de l'air.

Cet acide a été trouvé avec l'acide acétique, dans un grand nombre de liquides organiques aigris, par M. Braconnot, qui le désignait sous le nom d'*acide nancéique*. Il se forme, par la fermentation acide, dans un mélange d'eau et de farine de riz, dans le suc des betteraves, dans le jus des haricots cuits, dans un mélange d'eau et de farine de froment, et dans un grand nombre d'autres circonstances, à ce qu'il paraît. M. Braconnot l'a retrouvé récemment dans la jusée, où il se produit pendant le tannage. M. Thomson avait proposé, en conséquence de ces faits, de l'appeler *acide zumique*, du nom grec du ferment.

Pour l'extraire des liquides qui ne renferment que des matières organiques, M. Braconnot les concentre à une douce chaleur, et à la fin, au bain-marie, jusqu'à ce que la matière soit visqueuse. Par ce moyen, on volatilise presque tout l'acide acétique. On verse de l'eau sur le résidu, et on sature l'acide par le carbonate de zinc. On filtre, on évapore, et on obtient des cristaux de lactate de zinc, que l'on purifie en lui faisant subir une seconde cristallisation. On précipite l'oxide de zinc par la baryte, puis la baryte par une quantité proportionnelle d'acide sulfurique. Il ne reste plus ensuite que de l'acide lactique.

Quelquefois, on a des liqueurs où l'acide est à l'état de lactate. Ainsi, la majeure partie des matières solides qui se trouvent en dissolution dans la jusée, consiste en lactates de chaux et de magnésie. Après avoir clarifié la jusée par le blanc d'œuf, et concentré jusqu'à consistance sirupeuse, on obtient ces sels cristallisés. On les purifie en les dissolvant à plusieurs reprises dans une petite quantité d'eau chaude, et les exprimant dans un linge, après qu'ils se sont solidifiés. Pour achever de les purifier, on délaie dans leur dissolution de l'hydrate d'alumine, puis du noir animal. On fait bouillir la liqueur, et on la filtre immédiatement. On décompose le lactate de magnésie par l'hydrate de chaux, et le lactate de chaux par l'acide oxalique. L'acide lactique reste alors en liberté.

M. Corriol a reconnu, récemment, qu'une infusion aqueuse de noix vomique, après avoir fermenté pendant quelques jours, laisse déposer du lactate de chaux qui n'a besoin que d'être traité successivement par l'eau et l'alcool, pour acquérir une parfaite blancheur. Ce sel constitue, d'après les expériences de M. Corriol, deux ou trois centièmes du poids de la noix vomique. Ce chimiste y a également trouvé du lactate de magnésie. Ces deux sels se sont purifiés avec la plus grande facilité, et ont

donné un acide qui jouissait de la faculté de fournir des cristaux blancs, lamelleux, par la sublimation; propriété que M. Corriol a reconnue, plus tard, comme étant propre à l'acide lactique en général.

3012. M. Braconnot avait étudié avec soin le traitement du jus de betteraves. MM. Pelouze et Jules Gay-Lussac, à qui nous empruntons les faits suivans, ont adopté sa méthode.

On abandonne du jus de betteraves à lui-même, dans une étuve dont la température est constamment maintenue entre 25 et 30°. Au bout de quelques jours, un mouvement tumultueux, connu sous le nom de *fermentation visqueuse*, se manifeste dans toute la masse; du gaz hydrogène mêlé de gaz hydrogène carboné, se dégage en grande abondance. Quand le liquide a repris sa fluidité première, et que la fermentation est terminée, ce qui arrive ordinairement au bout d'environ deux mois, on évapore, jusqu'à consistance sirupeuse; on remarque alors que toute la masse est traversée d'une multitude de cristaux de mannite, reconnus par M. Braconnot, qui, lavés avec de petites quantités d'eau froide, et comprimés, sont de la plus grande pureté. La masse contient, en outre, du sucre de raisin. On traite le produit de l'évaporation par l'alcool qui dissout l'acide lactique, et laisse précipiter beaucoup de matières qu'on n'a pas examinées; l'extrait alcoolique est repris par l'eau qui laisse un nouveau dépôt. La liqueur est ensuite saturée par du carbonate de zinc, qui occasione une précipitation plus abondante que les autres. Après concentration, le lactate de zinc cristallise; on le recueille et on le fait chauffer avec de l'eau, à laquelle on ajoute du charbon animal préalablement lavé à l'acide hydrochlorique. On filtre le liquide bouillant, et le lactate de zinc se sépare en cristaux d'une blancheur parfaite; on les lave encore avec de l'alcool bouillant, dans lequel ils sont insolubles. En les traitant

ensuite, et successivement, par la baryte et l'acide sulfurique, on en retire l'acide lactique, que l'on concentre dans le vide. En l'agitant enfin avec de l'éther sulfurique qui le dissout, on en sépare quelques traces de matière floconneuse.

Ainsi obtenu, l'acide est tout-à-fait incolore; s'il ne l'est pas, ce qui n'arrive que lorsqu'on a opéré sur les dernières cristallisations du lactate de zinc, on le convertit en lactate de chaux, que l'on fait bouillir avec de l'eau et du charbon animal purifié. Le sel cristallisé que l'on obtient est ensuite traité par l'alcool bouillant qui le dissout, puis on le reprend par de l'eau, et on le décompose par l'acide oxalique. Il est toujours blanc et pur, dans ce dernier cas, comme il est facile de s'en assurer en le comparant à l'acide lactique sublimé qu'on aurait directemeut hydraté.

3013. L'acide lactique bien préparé, est incolore, inodore, et doué d'une saveur acide mordante, qui diminue très-promptement par l'addition de l'eau. Il se dissout, pour ainsi dire, en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool, et en petite quantité dans l'éther. Sa dissolution dans l'eau, évaporée à la température de 100°, jusqu'à ce qu'elle ne perde plus rien, laisse un résidu très-sirupeux et déliquescent.

Pur, et concentré dans le vide, jusqu'à ce qu'il n'y perde plus d'eau, l'acide lactique se présente à l'état d'un liquide tout-à-fait incolore, d'une consistance sirupeuse, et dont la densité à la température de 20°,5 est égale à 1,215.

Il se décompose et se transforme en acide oxalique par l'ébullition avec de l'acide nitrique concentré.

Deux gouttes d'acide lactique versées dans une centaine de grammes de lait bouillant le coagulent sur-le-champ; mais une beaucoup plus grande quantité de cet acide n'altère pas le lait froid.

Il jouit également, à faible dose, de la propriété de coaguler l'albumine.

Mis en contact avec le phosphate de chaux des os, il le dissout avec rapidité, ce qui rend très-probable, comme le pense M. Berzélius, que cet acide tient en dissolution le phosphate de chaux qui se trouve dans le lait, etc.

Bouilli avec une dissolution d'acétate de potasse, il en dégage de l'acide acétique.

Versé à froid dans une dissolution concentrée d'acétate de magnésie, il y produit, au bout de quelques instans, un précipité blanc et grenu de lactate de cette base, et la liqueur sent fortement le vinaigre. Ce caractère est important.

Il donne également un précipité de lactate de zinc, lorsqu'on le verse dans une dissolution concentrée d'acétate de zinc. A son tour, le lactate d'argent est décomposé par l'acétate de potasse, et l'acétate d'argent se dépose en abondance.

L'acide lactique ne produit pas de trouble dans les eaux de chaux, de baryte et de strontiane.

De tous les caractères que présente l'acide lactique, le plus remarquable, et qui seul suffirait pour le faire reconnaître, c'est le phénomène de sa sublimation.

Lorsqu'on le chauffe avec précaution, l'acide sirupeux acquiert une plus grande fluidité, se colore, donne des gaz inflammables, du vinaigre, un résidu de charbon, et une grande quantité de matière blanche, concrète, qui n'est autre chose que de l'acide lactique cristallisé, dont la saveur est acide et amère en même temps.

Cet acide exprimé entre plusieurs doubles de papier joseph et débarrassé, par là, d'une matière odorante qui l'accompagne, est soluble en très-forte proportion dans l'alcool bouillant, d'où il se précipite, par le refroidissement, sous forme de tables rhomboïdales d'une blancheur

éclatante. Il se dissout également, et cristallise de même dans l'éther, selon M. Corriol. Ses cristaux sont dépourvus de toute espèce d'odeur ; leur saveur est acide, mais incomparablement plus faible que celle de l'acide lactique liquide, ce qui tient, sans doute, à leur peu de solubilité. Ils entrent en fusion vers 107°, et le liquide provenant de leur fusion, ne bout qu'à 252°, en répandant des vapeurs blanches et irritantes ; en y exposant un corps froid, elles s'y condensent en cristaux. Ces vapeurs sont inflammables et brûlent avec une flamme d'un bleu pur. Si l'opération est conduite avec soin, on ne remarque pas de résidu dans le vase où l'on a fait la sublimation des cristaux ; tout l'acide passe sans altération.

Lorsqu'on fond cet acide dans un tube de verre avec quelque rapidité, que l'on agite celui-ci pour troubler la cristallisation, on ne peut empêcher l'acide de se reproduire avec des formes parfaitement nettes.

Ces cristaux ne se dissolvent que très-lentement dans l'eau, et ne peuvent se reproduire au moyen de leur dissolution, même en la concentrant dans le vide. Le liquide reste limpide, s'épaissit, et présente absolument l'aspect de l'acide lactique concentré ordinaire.

3014. D'après MM. Pelouze et J. Gay-Lussac, *l'acide concret* serait anhydre et contiendrait

C^{12}	459,12	50,50
H^{8}	50,00	5,60
O^{4}	400,00	43,90
	909,12	100,00

Les mêmes chimistes ont trouvé que dans les lactates secs, l'acide retient deux atomes d'eau, et il a pour formule, en ce cas, $C^{12} H^{8} O^{4} + H^{2} O$, ou bien

C^{12}	459,12	44,94
H^{10}	62,50	6,11
O^{5}	500,00	48,95
	1021,62	100,00

A cet état, il est isomérique avec le sucre de cannes, tel qu'il existe dans ses combinaisons avec les bases.

Enfin, l'acide sirupeux renferme quatre atomes d'eau, et sa formule $C^{12} H^{8} O^{4} + H^{4} O^{2}$ donne

C^{12}	459,12	40,48
H^{12}	75,00	6,62
O^{6}	600,00	52,90
	1134,12	100,00

D'où il résulte que l'acide sirupeux perd un atome d'eau en s'unissant aux bases, tandis que l'acide sublimé, au contraire, en prend un pour former des sels. Il n'a pas été possible par la dessiccation de ramener un lactate à l'état sec, où il serait formé par l'acide concret et la base anhydre. Ces sels retiennent deux atomes d'eau qu'on ne peut leur enlever sans les décomposer. Le lactate de zinc, par exemple, qui résiste le mieux à l'action de la chaleur, chauffé jusqu'à 245°, n'a pas perdu plus d'eau qu'il n'en avait perdu à 120. Il en donne vers 250°, mais alors, il commence à se décomposer et à noircir.

On n'a pas mieux réussi en le tenant long-temps dans le vide; les lactates n'y ont pas perdu plus d'eau que dans l'étuve.

3015. LACTATES. Les lactates neutres sont tous solubles, et beaucoup d'entre eux sont incristallisables.

Les lactates de potasse et de soude sont déliquescens, et solubles dans l'alcool. Ils peuvent s'obtenir en masses cri-

tallines. Celui d'ammoniaque est aussi déliquescent. Ceux de baryte et de chaux ont l'aspect de masses gommeuses non déliquescentes. Ceux d'alumine, de peroxide de fer, de deutoxide de cuivre, sont également incristallisables.

Voici, d'ailleurs, les caractères de quelques uns de ces sels en particulier.

Lactate de chaux. C'est un sel blanc qui n'exige pas moins de vingt et une parties d'eau pour se dissoudre à 19° c. Il est très-soluble dans l'eau bouillante, d'où il se dépose en grande partie, par le refroidissement, en choux-fleurs, ou sous forme d'aiguilles blanches très-courtes, partant d'un centre commun. Souvent, la cristallisation est confuse et ressemble à celle du sucre de raisin. Il contient 19,5 centièmes d'eau de cristallisation, quantité correspondante à 6 atomes. L'alcool le dissout en assez grande proportion à chaud. Il éprouve successivement la fusion aqueuse et la fusion ignée, puis se décompose ensuite comme les autres sels organiques.

Quand il est desséché, il est formé de

1 at. acide lactique	909,12	66,99
1 at. chaux	356,00	25,84
2 at. eau	112,50	8,17
	1377,62	100,00

Le lactate de chaux cristallisé, renferme, en outre, 10 at. d'eau qu'on peut lui enlever. Il renferme donc

1 at. acide lactique	909,12	46,8
1 at. chaux	356,00	18,3
12 at. eau	675,00	34,9
	1940,12	100,0

Lactate de magnésie. Sa dissolution concentrée à une

douce chaleur, se prend en cristaux grenus très-brillans au soleil. L'ammoniaque, versée dans le lactate de magnésie dissous, en décompose une partie, et forme avec l'autre portion un sel double cristallisant en prismes aciculaires, inaltérables à l'air. Ce sel renferme de l'eau de cristallisation; ses cristaux sont légèrement efflorescens. Il exige vingt-cinq fois son poids d'eau pour se dissoudre à 19° C. On l'obtient facilement par double décomposition. Il est formé de

1 at. acide lactique	909,12	56,20
1 at. magnésie	258,35	15,97
8 at. eau	450,00	27,83
	1617,47	100,00

3016. *Lactate de manganèse.* Il cristallise avec la même facilité que le lactate de cuivre. Ses cristaux, selon M. Braconnot, sont des prismes tétraèdres, dont deux des faces sont bien plus larges que les deux autres; ils sont terminés par des sommets dièdres, ou biseaux obtus, placés sur les faces adjacentes les plus étroites. Ce sel est blanc ou légèrement rosé, et s'effleurit à l'air. Il se compose de

1 at. acide lactique	909,12	47,19
1 at. protoxide de mangan.	445,00	23,61
10 at. eau	562,50	29,20
	1916,62	100,00

Lactate de fer. L'acide lactique attaque vivement la limaille de fer; il y a dégagement d'hydrogène, et formation de lactate de protoxide de fer, qui se précipite sous forme d'aiguilles fines tétraédriques, peu solubles, et de la plus grande blancheur. Ce sel, exposé au contact de l'air, s'y conserve quelque temps, sans changer de couleur et sans se suroxider; mais sa dissolution aqueuse passe rapidement au *maximum*, comme celle des autres sels de fer

protoxidés. Il renferme huit atomes d'eau de cristallisation, et il en peut perdre six par la dessiccation, ce qui fait une perte de 19,2 d'eau, pour cent de sel cristallisé.

Lactate de peroxide de fer. Il est brun et déliquescent.

Lactate de zinc. Il est blanc, peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante, se présente sous la forme de prismes à quatre pans, qui se terminent par des sommets tronqués obliquement. Ce sel renferme

1 at. acide lactique	909,12	59,62	100
1 at. oxide de zinc	503,23	33,00	
2 at. eau	112,50	7,38	
1 at. lactate desséché	1524,85	81,90	100
6 at. eau	337,50	18,10	
1 at. lactate cristallisé	1862,35	100,00	

Lactate de cobalt. Il est rose, en grains cristallins, peu solubles dans l'eau. Il contient huit atomes d'eau, et peut en perdre six par la dessiccation, ce qui fait une perte de 18,6 d'eau, pour 100 de sel cristallisé. En les perdant, sa couleur se fonce et devient fort belle.

Lactate de nickel. Il est plus soluble que le précédent, et il possède une couleur vert pomme. Il cristallise, mais assez confusément pour qu'on ne puisse observer les formes qu'il affecte.

3017. *Lactate de cuivre.* C'est un fort beau sel bleu, cristallisant avec la plus grande facilité, sous forme de prismes à quatre pans. Il est efflorescent, et contient trois atomes d'eau de cristallisation. L'alcool ne le dissout pas. Quand on met l'acide lactique en contact avec du protoxide de cuivre, il se forme du lactate de deutoxide, et du cuivre métallique qui se précipite. Il renferme

1 at. acide lactique	909,12	59,9	100,0
1 at. oxide de cuivre	495,69	32,6	
2 at. eau	112,50	7,5	
Lactate desséché	1517,31	87,1	100,0
4 at. eau	225,00	12,9	
	1742,31		

Lactate de plomb. Le lactate neutre de plomb cristallise, quand sa dissolution est amenée à l'état sirupeux, en petits grains brillans et inaltérables à l'air. Il est soluble dans l'alcool, et sa dissolution alcoolique laisse déposer par l'addition de l'ammoniaque, ou par l'effet de la digestion avec l'oxide de plomb, un sel peu soluble et basique.

Ce sous-sel est insoluble dans l'alcool, un peu soluble dans l'eau froide, et beaucoup plus dans l'eau bouillante, qui l'abandonne en grande partie, par le refroidissement, sous forme de poudre d'un jaune-clair. Il brûle comme de l'amadou, possède une saveur astringente, réagit à la manière des alcalis sur les couleurs végétales, et sa dissolution se trouble par l'acide carbonique de l'air.

Lactate de chrôme. Il est incristallisable.

3018. *Lactates de mercure.* Celui de protoxide est déliquescent. L'alcool le dissout, et ne tarde pas à le décomposer, en prenant une odeur éthérée, et formant un précipité de carbonate.

Le lactate de peroxide est rouge, déliquescent, et peut être obtenu à l'état de poudre cristalline, mais plus difficilement, à cause de son extrême solubilité.

3019. *Lactate d'argent.* Ce sel, quand il est impur, se dessèche en masse transparente et molle, qui devient d'un jaune vert, et dépose une poudre brune, lorsqu'on le redissout dans l'eau. Mais, quand il est pur, il cristallise en aiguilles très-fines et très-longues, d'une grande blancheur. Il est très-soluble dans l'eau, et facilement altérable par la lumière.

3020. *Lactate d'ammoniaque.* Ce sel est absolument incristallisable. Conservé pendant un mois dans le vide sec, il s'y est maintenu sous forme d'un sirop très-dense.

ACIDE BENZOÏQUE.

SCHÉELE, *Opuscules*, tom. 2, pag. 23.
TROMSDORFF, *Ann. de chim.*, t. XI, p. 314.
FOURCROY et VAUQUELIN, *Ann. de chim.*, t. 31, p. 48.
LECANU et SERBAT, *Journ. de pharm.*, t. 9, p. 89.
ROBIQUET et BOUTRON-CHARLARD, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 44, p. 352.
VÖHLER et LIEBIG, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 51, p. 273.
MITSCHERLICH, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 55, p. 41.
PELIGOT, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 56, p. 60.

3021. L'histoire de l'acide benzoïque méritait à peine, il y a quelques années, d'arrêter un instant l'attention des chimistes ; mais il n'en est plus de même aujourd'hui. Sorti, tout d'un coup, de son obscurité, cet acide est devenu l'objet des recherches les plus heureuses, et il a fourni des règles qui seront généralisées plus tard, sans aucun doute. Si l'on ajoute que l'acide benzoïque se produit dans un grand nombre de réactions, et qu'il se trouve tout formé dans beaucoup de substances organiques, il sera facile de comprendre l'importance que l'on doit accorder à l'étude de cet acide.

L'acide benzoïque paraît exister tout formé, non-seulement dans le benjoin duquel il tire son nom et qui sert ordinairement à le préparer, mais encore dans les autres baumes proprement dits. On admet aussi son existence, mais peut-être à tort, dans la vanille, dans les fleurs de mélilot, dans la fève tonka, et dans le castoréum. Ce qui est

plus sûr, c'est qu'on peut le former à l'aide de plusieurs composés organiques.

Il suffit de soumettre à l'action de la chaleur l'acide particulier que M. Liebig a reconnu dans l'urine des mammifères herbivores, et qu'il a nommé *acide hippurique*, pour qu'il se sublime de l'acide benzoïque et du benzoate d'ammoniaque. L'acide hippurique peut encore produire de l'acide benzoïque, sous l'influence des acides et des alcalis.

On obtient de l'acide benzoïque, en décomposant l'amygdaline par l'acide nitrique.

Les acides puissans forment de l'acide benzoïque et des sels d'ammoniaque, et les alcalis donnent des benzoates et de l'ammoniaque, en agissant sur la benzamide.

Enfin, et c'est ce qui mérite le plus d'attention, l'essence d'amandes amères peut se transformer en acide benzoïque, par l'action seule de l'oxigène ou de l'air, ou par l'effet d'une cause oxidante quelconque. L'action s'opère à la température ordinaire, et devient plus rapide à la lumière solaire directe. La conversion est complète, et procure, immédiatement, de l'acide benzoïque hydraté, contenant précisément la quantité d'eau qu'il retient quand on le sublime. La présence d'une base augmente la tendance de l'essence à se changer en acide benzoïque; et, quand on la chauffe avec un alcali hydraté, à l'abri du contact de l'air, l'eau de cet hydrate est décomposée et cède son oxigène, tandis qu'il se dégage de l'hydrogène pur.

L'explication de ces faits exigeant la connaissance de la composition de l'essence d'amandes amères, et de celle de l'acide benzoïque, nous y reviendrons plus loin.

3022. L'acide benzoïque a donné à l'analyse les résultats suivans;

28 at. carbone	1071.28	74,7
10 at. hydrogène	62,50	4,3
3 at. oxigène	300,00	21,0
1 at. acide sec	1433,78	100,0
28 at. carbone	1071,28	69,25
12 at. hydrogène	75,00	4,86
4 at. oxigène	400,00	25,89
1 at. acide. sublim.	1546,28	100,00

L'acide benzoïque pur est sans odeur et sans couleur. Il a une saveur acidulée et chaude, toute particulière. Il fond à la température de 120° et bout à 245°. Il se vaporise aisément dans un courant d'air, quand on l'expose à un feu doux. Il émet des vapeurs, même à la température ordinaire. Il forme, quand on le sublime, de longues aiguilles prismatiques et satinées.

La densité de sa vapeur est égale à 4,27 environ, d'après mes expériences et celles de M. Mitscherlich. Elle serait égale à 4,2602 par le calcul, en la supposant formée de

7 vol. vapeur carbone.	2,9512
3 vol. hydrogène.	0,2064
1 vol. oxigène.	1,1026
	4,2602

L'eau en dissout 1/12 de son poids à 100°, et 1/200 seulement à la température ordinaire. Sa dissolution concentrée à chaud, dépose des cristaux aciculaires en se refroidissant. Il est beaucoup plus soluble dans l'alcool. L'essence de térébenthine le dissout à froid et, surtout, à chaud; la dissolution saturée à 100° se prend en masse en passant de cette température à 10°. Il se dissout sans s'altérer, dans l'acide nitrique et l'acide sulfurique; le chlore ne l'attaque pas non plus.

3023. On peut obtenir l'acide benzoïque, en exposant du benjoin concassé à un feu très-doux, dans une terrine surmontée d'un long cône de carton troué à son sommet. La base du cône peut rester libre, mais on est dans l'usage de l'unir par des bandes de papier collé avec le bord de la terrine, et cela vaut mieux. L'acide benzoïque se volatilise et se condense, en aiguilles extrêmement légères, sur les parois du cône. De temps en temps, il faut enlever le cône et faire tomber les cristaux ; il faut surtout bien ménager le feu. L'opération est terminée, quand il ne se dégage plus de vapeurs blanches. Ainsi obtenu, l'acide benzoïque répand une odeur très-forte, agréable et semblable à celle du benjoin. Cette odeur est due à une substance huileuse et volatile, qui lui communique, en même temps, une saveur âcre, et qui y abonde d'autant plus, que le feu a été moins bien conduit. Ce sont les vapeurs de cette huile qui se répandent dans l'air, quand on prépare de l'acide benzoïque par sublimation; elles irritent la poitrine et excitent la toux. La présence de cette huile n'est pas à négliger dans l'acide benzoïque employé en médecine.

Pour débarrasser l'acide benzoïque des impuretés dont il est souillé, on le fait bouillir avec de l'acide nitrique concentré, ou bien, on le met dans de l'eau, au travers de laquelle on fait passer un courant de chlore. On le sublime ensuite, à une très-douce chaleur, dans un matras de verre.

Le procédé le moins dispendieux pour extraire l'acide benzoïque du benjoin, paraît être le suivant. On fait bouillir le baume pulvérisé, avec de l'eau et de la chaux ; il se forme un benzoate de chaux qui se dissout, et une combinaison insoluble de résine et de chaux. On filtre la liqueur, et on précipite l'acide benzoïque par l'acide hydrochlorique.

Pour extraire du benjoin la plus grande quantité possible d'acide benzoïque, Stoltze a proposé la méthode suivante. On fait dissoudre 1 p. de benjoin réduit en pou-

dre dans 3 parties d'alcool, on neutralise exactement la dissolution avec du carbonate de soude, dissous dans un mélange de 8 p. d'eau et 3 p. d'alcool; on ajoute encore 2 p. d'eau, et on retire l'alcool par la distillation. La liqueur aqueuse qui reste est décantée et laisse la résine; on enlève le reste par un lavage à l'eau pure, et on précipite la liqueur par l'acide sulfurique. On retire de cette manière 18 p. d'acide benzoïque de 100 p. de benjoin. La distillation en donne 13 pour 100 environ.

3024. On prépare l'acide benzoïque, au moyen des urines des mammifères herbivores, tels que bœufs, chevaux, éléphans, etc., en évaporant celles-ci, précipitant l'acide hippurique par l'acide hydrochlorique, et décomposant ce produit en le chauffant avec de l'acide sulfurique.

L'acide benzoïque, préparé avec les urines, retient avec opiniâtreté une odeur qui rappelle son origine, de même que celui qu'on extrait du benjoin conserve l'odeur de ce baume. On peut aussi le purifier par le chlore ou l'acide nitrique, ou bien, masquer son odeur désagréable, en le distillant avec du benjoin pulvérisé : 1/20 de benjoin suffit pour cet objet.

Comme l'essence d'amandes amères se transforme en acide benzoïque au contact de l'air, on peut, dans certains cas, mettre à profit cette propriété, pour se procurer avec facilité de l'acide benzoïque bien pur.

L'acide benzoïque est quelquefois, mais rarement, employé en médecine comme stimulant. A l'état de benzoate soluble, il peut, de même que l'acide succinique, servir à séparer le manganèse du fer (*Voyez* tom. 3, p. 142). Il pourrait être employé aussi, dans le but de séparer le peroxide de fer du protoxide de fer, de la même manière.

3025. BENZOATES. Dans les benzoates neutres, l'oxigène de la base est le tiers de celui de l'acide. L'acide benzoïque

peut former des sels avec excès d'acide, ainsi que des sels tribasiques et sexbasiques.

Dans les benzoates, l'affinité qui unit l'acide à la base est généralement assez faible. Souvent, il suffit de les dessécher, pour qu'une partie de leur acide se volatilise. Soumis à l'action de la chaleur, et surtout d'une chaleur brusque, les benzoates, et principalement ceux de la première section, se fondent, et donnent naissance à des produits fort curieux que nous étudierons plus loin, et qui offrent une parfaite analogie avec ceux que donnent les acétates. Les benzoates ont, assez ordinairement, un aspect gras.

Les benzoates dissous, donnent, par les acides, un précipité d'acide benzoïque : avec les sels de peroxide de fer, ils forment un précipité d'un rouge briqueté.

3026. *Benzoate de potasse.* Ce sel est déliquescent, et soluble dans l'eau et dans l'alcool. Sa saveur est âcre et salée.

Benzoate de soude. Il forme des cristaux aciculaires, efflorescens, très-solubles dans l'eau, et fort peu solubles dans l'alcool, même bouillant. Sa saveur est douceâtre et piquante.

Benzoate de chaux. On peut l'obtenir, en faisant digérer du benjoin pulvérisé, avec de la craie réduite en poudre très-fine. Il est soluble dans l'eau, et cristallise en aiguilles brillantes. Ce sel s'effleurit dans un air sec, et possède une saveur âcre et douceâtre.

3027. *Benzoate de manganèse.* Il cristallise en prismes minces et incolores, inaltérables à l'air. Il se dissout dans vingt fois son poids d'eau froide, et dans une quantité d'eau bouillante beaucoup moindre. Il est soluble aussi dans l'alcool.

Benzoates de fer. Le benzoate de protoxide de fer forme des cristaux efflorescens, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le benzoate de peroxide de fer est insoluble dans l'eau.

Il se précipite à l'état de poudre d'un jaune rougeâtre, beaucoup plus volumineuse que l'oxide de fer que l'ammoniaque eût précipité de la liqueur. L'insolubilité de ce benzoate permet de séparer, au moyen d'un benzoate soluble bien neutre, le peroxide de fer contenu dans une liqueur, d'avec un grand nombre d'oxides, tels que les oxides de manganèse, de nickel, de zinc, et même le protoxide de fer. D'après Hisinger, qui a enseigné cette méthode de séparation, le benzoate de peroxide de fer est décomposé, par l'eau bouillante, en un sous-sel insoluble et un sel acide soluble. On ne doit donc le laver qu'à l'eau froide. Si on veut diminuer le volume du précipité, il suffira d'y verser de l'ammoniaque étendue, qui lui enlevera la majeure partie de son acide, en rendant sa couleur plus foncée.

Le benzoate acide de peroxide de fer est soluble, et cristallise par l'évaporation.

Benzoate d'étain. C'est un sel assez peu soluble dans l'eau.

Benzoate de zinc. Il forme des aiguilles efflorescentes, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Benzoate de nickel. Ce sel donne des cristaux lamelleux d'un vert-pâle, efflorescens, bien solubles dans l'eau et dans l'alcool.

3028. *Benzoate d'antimoine.* Le benzoate d'antimoine forme des cristaux blancs, lamelleux, inaltérables à l'air, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Benzoate de cuivre. Ce sel donne des cristaux d'un vert foncé, assez peu solubles dans l'eau, et insolubles dans l'alcool.

Benzoate de plomb. Ce sel forme des cristaux lamelleux, inaltérables à l'air, légèrement solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool. Soumis à l'action de la chaleur, ils perdent la moitié de leur eau, et retiennent opi-

niâtrément l'autre moitié. Ce sel entre ensuite en fusion, et se décompose à une température plus élevée.

Le benzoate de plomb cristallisé contient :

1 at. acide benzoïque	1433,78	46,95
1 at. oxide de plomb	1394,60	45,67
4 at. eau	225,00	7,38
	3053,38	100,00

Traité par l'ammoniaque, il laisse un sel tribasique.

3029. *Benzoate d'argent.* Le benzoate d'argent, précipité par double décomposition, prend un aspect cristallin, quand on le délaie dans l'eau chaude. Il pourrait même se dissoudre, si elle était en quantité suffisante. Il forme des feuilles allongées et brillantes, qui ne renferment pas d'eau. Au feu, il fond en se boursouflant, se décompose et laisse de l'argent pur. Il est formé de :

1 at. acide benzoïque	1433,78	49,70
1 at. oxide d'argent	1450,60	50,30
	2884,38	100,00

BENZONE.

3030. Quand on distille du benzoate de chaux, il se produit, à peu près au rouge, une huile brune, pesante, qui distille, et il reste du carbonate de chaux pour résidu. Cette huile renferme à la fois de la benzone, du bi-carbure d'hydrogène et de la naphtaline.

Pour se débarasser du bicarbure d'hydrogène, on soumet le produit, pendant long-temps, à la chaleur du bain-marie. Le bi-carbure qui bout à 86°, se dégage. Quand il ne s'en sépare plus, on continue la distillation à feu nu, et on obtient bientôt de l'eau, puis une huile moins foncée que le produit brut, mais pesante comme lui, et bouil-

lant vers 250° au moins. C'est un mélange de benzone et de naphtaline. On ne peut extraire cette dernière substance, d'une manière complète, mais on en sépare au moins la majeure partie, par un froid de 20° au dessous de zéro, prolongé pendant quelque temps. La naphtaline cristallise, et la benzone, qui reste liquide, se sépare aisément à l'aide d'une pipette.

La benzone est une huile un peu épaisse, incolore quand elle est pure, mais ordinairement jaunâtre; son odeur, quoique empyreumatique, n'a rien de désagréable. Elle est plus légère que l'eau. Elle bout au dessus de 250°; ainsi, elle distille plus haut que l'acide benzoïque.

Elle résiste à l'action de l'acide nitrique et de la potasse; mais l'acide sulfurique la colore en brun, même à froid, et la décompose complétement. Le chlore, même à la lumière diffuse, donne avec elle de l'acide hydrochlorique et un produit cristallisé.

La benzone renferme

C^{26} —	994.7	86.5
H^{10} —	62.5	5.4
O —	100.0	8,1
	1157.2	100.0

Il est facile de voir que la réaction qui convertit le benzoate de chaux en benzone, est précisément de la même nature que celle qui change l'acétate de chaux en acétone. En effet, si on prend

	$C^{28}\ H^{10}\ O_3 + Ca\,O$ benzoate de chaux
et qu'on retranche	$C^2\ \ O^2 + Ca\,O$ carbonate de chaux
il reste.	$C^{26}\ H^{10}\ O$, ... benzone.

Quant à ce qui concerne la naphtaline qui accompagne la benzone, il est facile d'en expliquer la production.

Supposons, par exemple, que la benzone soumise à l'action de la chaux perde le reste de son oxigène, celui-ci servant encore à former de l'acide carbonique, on aura

$$\begin{array}{lll} C^{26}\ H^{10} & O & \text{benzone} \\ C & O & \text{acide carbonique} \\ \hline C^{25}\ H^{10} & & \text{naphtaline.} \end{array}$$

La production du bi-carbure d'hydrogène n'est pas moins aisée à expliquer. Comme le benzoate de chaux contient de l'eau, il faut supposer que cette eau intervient dans la réaction. On a ainsi

$$\begin{array}{ll} & C^{28}\ H^{10}\ O^{3} + H^{2}\ O \\ \text{qui perdent} & C^{4}\quad\ \ O^{3}\qquad\ O = C^{4}\ O^{4}\ \text{acide carbonique} \\ \hline \text{reste} & C^{24}\ H^{10} + H^{2} = C^{24}\ H^{12}\ \text{bicarbure d'hydrogène.} \end{array}$$

Tous ces faits ont été observés par M. Peligot. De son côté, et en même temps, M. Mitscherlich a vu qu'en distillant l'acide benzoïque avec trois ou quatre fois son poids de chaux éteinte, on obtient du bi-carbure d'hydrogène pur, ce qui n'exige pas d'autre explication, d'après ce qui précède.

BENZOYLE.

3031. MM. Vôhler et Liebig ont donné le nom de benzoyle à un radical hypothétique, que je compare à l'oxide de carbone auquel il ressemble par ses réactions principales: il serait formé de

$$C^{28}\ H^{10}\ O^{2}$$

Quoique l'existence d'un tel radical n'ait pas été prouvée, il est certain que les faits suivans en deviennent si faciles à exposer, que nous adopterons complétement ce langage.

Le benzoyle pur n'est pas connu. Son hydrure existe dans l'essence d'amandes amères ou dans l'huile de laurier-cerise, combiné avec de l'acide hydrocyanique, qui, au moins, s'y présente en quantités constantes. C'est cet hydrure qu'on doit d'abord se procurer, et qui sert de base à toutes les préparations benzoyliques.

3032. *Hydrure de benzoyle.* L'essence de laurier-cerise et celle d'amandes amères possèdent la composition suivante:

$$(C^{28}\ H^{10}\ O^{2},\ H^{2}) + C\ Az^{1/2}\ H^{1/2}.$$

Le dernier terme de cette formule représente de l'acide hydrocyanique, qu'il faut extraire. On opère ordinairement sur l'huile d'amandes amères.

On mêle cette huile avec de l'hydrate de potasse et une dissolution de chlorure de fer; après avoir fortement agité le mélange, on le soumet à la distillation. Toute l'huile passe avec de l'eau, mais entièrement débarrassée d'acide hydrocyanique. On la sépare de l'eau au moyen d'une pipette, et on la rectifie de nouveau sur de la chaux éteinte et récemment chauffée au rouge.

L'huile privée d'eau et d'acide hydrocyanique ou benzoïque, qu'on obtient de cette manière, est parfaitement incolore et limpide. C'est l'hydrure de benzoyle. Il réfracte fortement la lumière. Son odeur diffère peu de celle que possède l'huile primitive; sa saveur est brûlante et aromatique. Sa densité est de 1,043. Son point d'ébullition est au dessus de 200°. Il s'enflamme facilement, et brûle avec une flamme blanche et fuligineuse.

Il ne se décompose point, en passant à travers un tube de verre rougi au feu. A l'air, ainsi que dans l'oxigène humide ou sec, il se convertit complétement en acide benzoïque cristallisé. Sous l'influence de la lumière solaire, cette conversion est plus rapide, et commence au bout de quelques instans. A l'air, et sous l'influence de l'eau et

de la potasse, on obtient du benzoate de cette base. Si l'on fait cette expérience sur le mercure, on voit par l'ascension du métal, qu'il y a absorption d'oxigène.

Il n'est point altéré par les alcalis anhydres; mais les hydrates de ces alcalis se comportent tout autrement. Chauffé hors du contact de l'air avec de l'hydrate de potasse, il se forme du benzoate de potasse, et il se dégage de l'hydrogène pur.

Si l'on met cet hydrure en contact avec une dissolution alcoolique d'hydrate de potasse, ou dans de l'alcool absolu qu'on a saturé de gaz ammoniac, il s'y dissout aussitôt, et il se produit, si l'on a soin d'éviter l'accès de l'air, un benzoate qui se précipite en feuilles cristallines, aussitôt qu'on ajoute la potasse. En versant de l'eau sur le tout, le sel est dissous, et il se sépare un corps oléagineux qui n'a pas été étudié.

L'hydrure de benzoyle se dissout sans altération dans les acides nitrique et sulfurique concentrés. En chauffant la dernière de ces dissolutions, elle devient rouge pourpre, puis noire, en laissant dégager de l'acide sulfureux.

Le chlore et le brôme, en agissant sur ce corps, donnent de nouveaux composés.

Cet hydrure renferme

C^{28} —	1071,28	79,57
H^{12} —	75,00	5,56
O^{2} —	200,00	14,87
	1346,28	100,00

3033. *Chlorure de benzoyle.* En faisant passer du chlore sec à travers l'hydrure de benzoyle, le liquide s'échauffe fortement, il y a absorption du gaz, et dégagement d'acide hydrochlorique. Dès que la formation d'acide hydrochlorique se ralentit, le liquide se colore en jaune, à cause du chlore qui reste en dissolution; mais par une sim-

ple ébullition on chasse le gaz en excès. Quoiqu'on fasse bouillir le liquide, et que le courant de gaz y passe encore, il arrive pourtant une époque où l'on ne remarque plus de dégagement d'acide hydrochlorique; le *chlorure de benzoyle* reste alors pur dans le vase.

Ce chlorure est un liquide limpide comme de l'eau ; sa densité est de 1,196. Il a une odeur particulière extrêmement pénétrante, qui affecte fortement les yeux et se rapproche de celle du raifort. Son point d'ébullition est très-élevé. Il est inflammable, et brûle avec une flamme fuligineuse et bordée de vert.

Il tombe d'abord au fond de l'eau, sans s'y dissoudre. Après un assez long espace de temps, ou à l'aide de l'ébullition, il s'y décompose entièrement toutefois, en donnant de l'acide benzoïque cristallisé, et de l'acide hydrochlorique. Il éprouve la même décomposition, quand on l'abandonne long-temps à l'air humide. On concevra facilement que, si on fait passer du chlore gazeux dans un mélange d'hydrure de benzoyle et d'eau, l'huile disparaît et laisse une masse cristalline d'acide benzoïque.

On peut distiller le chlorure de benzoyle sur de la baryte ou de la chaux anhydre, sans l'altérer.

Chauffé avec un alcali et de l'eau, ce chlorure donne, instantanément, un chlorure métallique, et du benzoate de potasse.

Le chlorure de benzoyle contient

28 at. de carbone	1070,18	60,02
10 at. hydrogène	62,50	3,51
2 at. oxigène	200,00	11,55
2 at. chlore	442,64	24,92
	1775,32	100,00

Le chlorure de benzoyle, sous l'influence de la cha-

leur, dissout le phosphore et le soufre, et, par le refroidissement, ces corps s'en séparent en cristaux. Il se mêle en toutes proportions au sulfure de carbone sans réaction. Mis en contact avec du chlorure de phosphore solide, il s'échauffe fortement, produit du chlorure de phosphore liquide, et un corps huileux d'une odeur pénétrante, qui n'a point été examiné.

Le chlorure de benzoyle se mêle en toutes proportions à l'alcool. Le mélange s'échauffe peu à peu. Au bout de quelques minutes, la chaleur augmente au point que le liquide entre en ébullition, et dégage des vapeurs épaisses d'acide hydrochlorique. La réaction terminée, si l'on ajoute de l'eau, il se sépare de l'éther benzoïque, dont la production s'explique très-facilement.

Si l'on traite le chlorure de benzoyle par un bromure, un iodure, un sulfure ou un cyanure, il y a un échange d'élémens; d'un côté, il se forme un chlorure du métal, et de l'autre une combinaison du benzoyle avec le brôme, l'iode, le soufre ou le cyanogène; elle est proportionnelle au chlorure de benzoyle.

3034. *Brómure de benzoyle.* Cette combinaison se produit immédiatement, en mêlant de l'hydrure de benzoyle avec du brôme. Le mélange s'échauffe et dégage d'épaisses vapeurs d'acide hydrobromique. En chauffant, on parvient à le chasser aussi bien que le brôme qui est en excès.

Ce bromure forme une masse molle, demi-liquide à la température ordinaire, remplie de larges feuilles cristallisées et de couleur brunâtre. Il fond à une douce chaleur en un liquide jaune-brun. Il possède une odeur analogue à celle du chlorure, mais beaucoup plus faible et un peu aromatique. A l'air, il fume un peu, mais les vapeurs deviennent très-intenses, si l'on chauffe. Il est inflammable et brûle avec une flamme claire et fuligineuse.

L'eau le décompose, mais très-lentement. Chauffé sous ce liquide, il conserve l'aspect d'une huile brunâtre. Ce

n'est qu'après une longue ébullition qu'il se décompose en acide hydrobromique et acide benzoïque.

Il se dissout facilement dans l'alcool et l'éther, sans s'y décomposer. On l'en sépare, par l'évaporation, sous forme d'une masse cristalline.

Ce bromure doit contenir

C^{28}	—	1071.28	46.34
H^{10}	—	62.50	2.70
O^2	—	200.00	8.65
Br_2	—	978.30	42.31
		2312.08	100.00

3035. *Iodure de benzoyle.* Il ne semble pas qu'on puisse l'obtenir par l'action de l'iode sur l'hydrure de benzoyle; mais on l'obtient facilement, en chauffant de l'iodure de potassium avec du chlorure de benzoyle. Il distille, sous forme d'un liquide brun, qui, en refroidissant, se prend en une masse cristalline et de même couleur. Il retient de l'iode en dissolution. A l'état de pureté, il est incolore, cristallise en tables, d'une fusion facile; mais chaque fois, il se décompose en dégageant un peu d'iode. Pour l'odeur, pour son action sur l'eau et sur l'alcool, pour la combustibilité, il ne diffère point du composé précédent.

Cet iodure doit renfermer

C^{28}	—	1071.28	36.77
H^{10}	—	62.50	2.14
O^2	—	200,00	6.86
I^2	—	1579.50	54.23
		2913.28	100.00

3036. *Sulfure de benzoyle.* On l'obtient en distillant le chlorure de benzoyle avec du sulfure de plomb bien pulvérisé. Il se présente sous forme d'une huile, qui se prend en une masse molle, jaune et cristalline. Il possède une

odeur désagréable qui rappelle celle du soufre. Il ne paraît pas se décomposer en bouillant avec de l'eau ; ce n'est que très-lentement qu'il finit par donner du benzoate de potasse et du sulfure de potassium, lorsqu'on le traite par une dissolution bouillante de potasse caustique. Il est inflammable, brûle avec une flamme claire, fuligineuse, et avec formation d'acide sulfureux ; l'alcool ne le décompose point.

Ce sulfure doit renfermer

C^{28}	—	1071.28	69.77
H^{10}	—	62.50	4.06
O^2	—	200.00	13.03
S	—	201.16	13.14
		1534.94	100.00

3037. *Cyanure de benzoyle.* L'hydrure de benzoyle peut dissoudre une certaine quantité de cyanogène et en prendre l'odeur ; mais, il ne se forme pas de cyanure. Celui-ci s'obtient en distillant le chlorure de benzoyle sur le cyanure de mercure. Il se volatilise sous forme d'une huile d'un jaune d'or, et il reste dans le vase distillatoire du chlorure de mercure.

Le cyanure de benzoyle à l'état de pureté, et lorsqu'il vient d'être rectifié, est un liquide incolore ; mais, il reprend promptement la couleur jaune. Son odeur forte et pénétrante provoque le larmoiement ; elle a une analogie éloignée avec celle de l'huile de cannelle. Sa saveur est mordante, douceâtre ; son arrière-goût est celui de l'acide hydrocyanique.

Il est plus lourd que l'eau, se précipite au fond de ce liquide, comme une huile, et s'y change promptement en acide benzoïque et acide hydrocyanique. Si l'on en laisse une goutte étendue et soutenue à la surface de l'eau, on la trouve, le lendemain, changée en cristaux rayonnans d'acide benzoïque. En le faisant bouillir avec de l'eau, il se change très-

vite en acide benzoïque et en acide hydrocyanique. Il est inflammable, brûle avec une flamme blanche et très-fuligineuse. Il doit renfermer :

C^{32}	—	1224.32	73.05
H^{12}	—	75.00	4.47
O^2	—	200.00	11.93
Az_2	—	177.02	10.55
		1676.34	100.00

BENZAMIDE.

3038. En faisant passer sur du chlorure de benzoyle pur, du gaz ammoniac sec, il se produit une grande élévation de température, le gaz s'absorbe, et le liquide se change en une masse blanche et solide, formée d'un mélange de sel ammoniac et d'un nouveau corps auquel MM. Vôhler et Liebig ont donné le nom de *benzamide*, à cause de sa grande analogie avec l'oxamide.

On parvient difficilement à saturer complétement le chlorure de gaz ammoniac, parce que la masse solide qui se produit, dès le commencement de l'action, ne tarde pas à garantir le reste du liquide du contact de l'ammoniaque. On est donc obligé de retirer plusieurs fois la masse du vase, et de l'exprimer, pour soumettre de nouveau à l'action du gaz la portion qui n'est pas atteinte.

Pour isoler la benzamide, on lave d'abord à l'eau froide la masse blanche obtenue ; puis on dissout dans l'eau chaude la benzamide qui reste, et on laisse cristalliser.

Si l'on a négligé de dessécher parfaitement le gaz ammoniac par de l'hydrate de potasse, le gaz humide et le chlorure de benzoyle forment une quantité correspondante de benzoate d'ammoniaque, et on perd de la benzamide en proportion.

Quand le chlorure n'a pas été saturé de gaz ammoniac, la benzamide qui s'était formée se décompose dans l'eau

chaude, en totalité ou en partie, selon la proportion de chlorure de benzoyle restée libre, et la quantité d'acide hydrochlorique et benzoïque qui en résultent.

Enfin, lorsque le chlorure de benzoyle qu'on a employé conserve un peu de chlore en dissolution, l'ammoniaque forme un corps huileux d'une odeur aromatique, analogue à celle de l'huile d'amandes. La benzamide que l'on obtient, avant de se dissoudre dans l'eau chaude, se fond comme une huile. Elle se sépare de nouveau de la dissolution, en gouttes huileuses, qui, au bout de quelque temps, se solidifient.

La benzamide pure, en cristallisant, donne lieu à un phénomène remarquable. Si on fait refroidir brusquement sa dissolution bouillante, elle se dépose en cristaux brillans comme le chlorate de potasse. Si, au contraire, la dissolution concentrée se refroidit lentement, tout le liquide se prend en une masse blanche, qui se compose de cristaux en aiguilles soyeuses comme celles de la caféine. Un ou plusieurs jours après, souvent même au bout de quelques heures, on voit se former dans la masse quelques grandes cavités, renfermant un ou plusieurs cristaux bien déterminés, formés aux dépens des cristaux soyeux. Cette transformation s'étend bientôt à toute la masse.

La benzamide cristallise en un prisme droit rhomboïdal, dont les angles aigus sont tronqués longitudinalement par une surface à laquelle on aperçoit des faces de clivage parallèles. Les cristaux ont un éclat nacré, sont transparens, et ils nagent sur l'eau comme s'ils étaient onctueux.

A 115°, la benzamide fond en un liquide limpide qui, en refroidissant, se prend en une masse cristalline grossièrement feuilletée. En chauffant fortement, elle entre en ébullition, et distille sans s'altérer. Sa vapeur sent un peu l'huile d'amandes. Elle s'enflamme facilement, et brûle avec une flamme fuligineuse.

La benzamide cristallisée est presque insoluble dans

l'eau froide. Elle se dissout, au contraire, très-facilement dans l'alcool. L'éther bouillant la dissout aussi, et on peut l'en obtenir en cristaux réguliers.

La benzamide mise en contact, à la température ordinaire, avec de la potasse caustique, ne donne pas la moindre trace d'ammoniaque. En dissolution, à la température ordinaire, elle ne donne de précipité, ni avec les sels de fer, ni avec aucun sel métallique. Mais, en la faisant bouillir avec une dissolution de potasse caustique, il se produit un fort dégagement d'ammoniaque et du benzoate de potasse.

La benzamide dissoute dans un acide puissant et bouillant, disparaît, et produit beaucoup d'acide benzoïque, et un sel d'ammoniaque. En employant l'acide sulfurique concentré, l'acide benzoïque qui se forme se sublime.

Par simple ébullition dans l'eau, cette décomposition de la benzamide en acide benzoïque et en ammoniaque, n'a point lieu.

La benzamide contient :

28 at. carbone	1070,11	69,73
14 at. hydrog.	87,36	5,69
2 at. azote. .	177,03	11,53
2 at. oxig. . .	200,00	13,05
	1534,50	100,00

La benzamide peut donc se représenter par C^{28} H^{10} O^2 + Az^2 H^4 qui en décomposant H^2 O peuvent donner de l'acide benzoïque C^{28} H^{10} O^3 et de l'ammoniaque Az^2 H^6, tout comme l'oxamide.

Si on chauffe la benzamide avec un excès de baryte caustique, elle entre comme en fusion. La baryte paraît se changer en hydrate; il se dégage de l'ammoniaque, et en même temps il se distille un produit huileux, incolore, plus léger que l'eau, et qui ne s'y dissout pas. Il pos-

sède une odeur aromatique et douce, analogue à celle du chlorure de carbone, et se distingue par une saveur douce presque sucrée, qui lui est particulière. Cette huile brûle avec une flamme claire ; ni les alcalis caustiques, ni les acides concentrés, ne l'altèrent. On peut même y fondre le potassium, à une douce chaleur.

La même substance se développe en quantité considérable, et sans être accompagnée d'ammoniaque, lorsqu'on fond la benzamide avec du potassium ; celui-ci paraît se changer totalement en cyanure de potassium.

Si l'on fait chauffer de la benzamide en vapeur, dans un tube étroit et porté au rouge, elle se décompose en petite quantité, et sans qu'il se dépose aucune trace de charbon. La plus grande partie passe sans décomposition, et mélangée d'une certaine quantité de l'huile douce dont on vient de parler.

BENZOÏNE.

3039. Ce corps, déjà remarqué par Stange, était désigné dans les ouvrages de chimie, sous le nom de camphoride, ou de camphre de l'huile d'amandes amères.

Il se forme, dans certaines circonstances, dans l'huile d'amandes ; on l'obtient en rectifiant l'huile avec de la potasse caustique : il reste à la surface de la potasse. L'huile d'amandes mise en contact avec de la potasse caustique en dissolution concentrée, à l'abri de l'air, se trouve au bout de quelques semaines, changée en une masse de benzoïne. On peut encore la préparer en dissolvant l'huile d'amandes dans l'eau, jusqu'à saturation, et mêlant à la dissolution un peu de potasse caustique. Au bout de quelques jours, la benzoïne commence à se déposer en aiguilles cristallines, déliées.

Dans ces différens cas, on obtient la benzoïne plus ou moins colorée en jaune. En la dissolvant dans l'éther

bouillant, et traitant par le charbon animal, puis faisant cristalliser à plusieurs reprises, on peut l'obtenir parfaitement pure et incolore.

La benzoïne donne des cristaux transparens, très-brillans et de forme prismatique. Elle n'a ni odeur ni saveur ; elle fond à 120°, en un liquide incolore, qui se prend de nouveau en une masse de cristaux radiés. En chauffant plus fortement, elle bout et distille; elle s'enflamme facilement, et brûle avec une flamme claire et fuligineuse.

Elle est insoluble dans l'eau froide, s'y dissout en petite quantité à chaud et s'en sépare en petites aiguilles cristallines. L'alcool en prend plus à chaud qu'à froid.

Elle n'est attaquée, ni par l'acide nitrique, ni par la dissolution bouillante d'hydrate de potasse. L'acide sulfurique, au contraire, donne une dissolution bleu de violette qui ne tarde pas à brunir, et qui prend, lorsqu'on la chauffe, une couleur verte foncée ; mais alors, il se dégage de l'acide sulfureux, et la masse est bientôt toute noire.

Les propriétés de ce corps présentent donc peu d'intérêt. Mais sa composition le rend très-remarquable. Il renferme :

C^{28} —	1071,28	79,079
H^{12} —	75,00	5,688
O_2 —	200,00	15,233
	1346,28	100,000

D'où l'on voit qu'il est isomérique avec l'hydrure de benzoyle.

Quand on arrose cette substance avec du brôme, elle s'échauffe, jusqu'à l'ébullition, et il se dégage beaucoup d'acide hydrobromique. Après l'avoir chassé par la chaleur, ainsi que le brôme en excès, on trouve la benzoïne changée en un liquide brun, épais, qui a l'odeur du bromure de benzoyle, mais qui ne se solidifie pas comme celui-ci. L'eau bouillante, si elle le décompose, semble

ne le faire qu'avec une extrême lenteur. La dissolution de potasse caustique l'attaque, il est vrai, mais avec difficulté. En ajoutant de l'acide hydrochlorique à cette solution alcaline, il se dépose des cristaux qui ne paraissent pas être de l'acide benzoïque, mais qui ne peuvent pas être non plus de la benzoïne inaltérée, puisqu'ils se dissolvent facilement dans la potasse.

On a tenté inutilement de changer la benzoïne en hydrure. Cependant, en la fondant avec de l'hydrate de potasse, elle a donné, comme lui, de l'acide benzoïque et un dégagement de gaz hydrogène. La dissolution alcoolique de potasse se colore en pourpre, en dissolvant la benzoïne qui se sépare, de nouveau, en une masse composée de feuilles cristallines. Cette dissolution alcoolique traitée par l'eau, donne un liquide laiteux; en le chauffant et le laissant refroidir, il laisse déposer des groupes de cristaux en aiguilles, qui ne sont autre chose que de la benzoïne pure.

ACIDE HIPPURIQUE.

Rouelle, *Journal de médecine* 1777.
Fourcroy et Vauquelin, *Ann. du muséum*, t. 2, p. 431, et *Ann. de chim.*, t. 49, p. 311.
Chevreul, *Ann. de chim.*, t. 67, p. 302.
Giese, *Mém. de la Soc. imp. des natur. de Moscou*, t. 2, p. 25.
Liebig, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 43, p. 188.
J. Dumas et E. Péligot, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 57.

3040. Rouelle ayant reconnu l'existence ou la formation de l'acide benzoïque dans l'urine du cheval, on fut conduit depuis à étendre cette remarque à tous les mammifères herbivores. Schéele, et après lui, Fourcroy et Vauquelin, M. Thénard, Proust, ont montré que ce même acide se retrouve dans l'urine des enfans.

Dans ces derniers temps, M. Liebig ayant soumis cet acide à un nouvel examen, s'est assuré qu'on avait méconnu un acide azoté particulier, qui existe réellement dans l'urine et qui se convertit très-aisément en acide benzoïque. C'est à l'acide azoté qu'il a donné le nom d'*acide hippurique*.

L'urine de cheval est celle qui est employée, en effet, pour l'obtenir. Cette urine, concentrée et mêlée avec de l'acide hydrochlorique en léger excès, donne, au bout de quelque temps, un précipité cristallin jaune brun, qui a une odeur particulière et désagréable, qu'on ne peut pas lui ôter par de simples cristallisations. On fait bouillir ce produit avec du charbon animal, jusqu'à ce que la liqueur filtrée soit décolorée. Il s'en sépare par le refroidissement des prismes assez gros, blancs, demi-transparens, et fragiles, qui constituent l'acide hippurique pur.

Cet acide fond par l'action de la chaleur, se décompose et devient noir; en même temps, il se sublime de l'acide benzoïque; il se dégage une odeur très-marquée d'amandes amères, et il reste beaucoup de charbon poreux. Quand l'acide n'est pas très-pur, le sublimé se colore en beau violet. Mêlé et chauffé, avec quatre fois son poids d'hydrate de chaux, il laisse dégager beaucoup d'ammoniaque, et une huile volatile.

L'acide sulfurique dissout l'acide hippurique facilement, sans se noircir, à la température de 120°; l'eau le précipite de cette dissolution sans altération. Chauffé avec l'acide sulfurique à une température supérieure à 120°, on obtient, à la fois, les acides sulfureux et benzoïque. Cet acide se dissout avec la même facilité dans l'acide nitrique; mais par la chaleur de l'ébullition, il est converti entièrement en acide benzoïque, quoiqu'il se dégage à peine des traces d'acide nitreux, ou d'acide carbonique. Il est soluble dans l'acide hydrochlorique chaud; par le refroidissement, il cristallise avec toutes ses propriétés.

Une dissolution aqueuse de chlore ne l'attaque point, mais bouilli avec un grand excès de chlorure de chaux, il est converti en acide benzoïque.

Nous avons vu que l'acide hippurique sec se fond et se décompose par la chaleur, qu'il se forme un sublimé cristallin, et qu'il reste beaucoup d'un charbon poreux et luisant. Ce sublimé peut servir à la préparation de l'acide benzoïque.

On le dissout dans l'eau chaude; la dissolution renferme de l'ammoniaque; bouillie avec de la chaux, filtrée et mêlée avec de l'acide hydrochlorique, elle donne, par le refroidissement, des feuilles cristallines blanches et éclatantes d'acide benzoïque.

Fourcroy et Vauquelin ont proposé, pour donner l'odeur de benjoin à l'acide benzoïque retiré de l'urine des animaux, de le sublimer avec 1/20 de résine de benjoin.

3041. L'acide hippurique anhydre, tel qu'il existe dans l'hippurate d'argent, paraît être composé de

C^{36} —	1377.36	63.93
H^{16} —	100.00	4.64
Az^{2} —	177.02	8.21
O^{5} —	500.00	23.22
	2154.38	100.00

L'acide hippurique cristallisé renferme, en outre, deux atomes d'eau et contient

C^{36} —	1377.36	60.76
H^{18} —	112.50	4.96
Az_{2} —	177.02	7.80
O^{6} —	600.00	26.48
	2266.88	100.00

Fourcroy et Vauquelin, Schéele et bien d'autres chimistes, ont méconnu l'acide hippurique, regardant l'acide

des urines comme de l'acide benzoïque. Je crois que cette circonstance n'est pas fortuite, et qu'elle est due à ce que l'urine de divers chevaux traitée de même, fournit tantôt de l'acide benzoïque, tantôt de l'acide hippurique. Je ne serais donc pas surpris, si le premier de ces acides se trouvait, quelquefois, tout formé dans les urines.

M. Liebig n'a pu obtenir, du reste, la moindre trace d'acide benzoïque, de la nourriture des chevaux dont il a examiné l'urine.

3042. HIPPURATES. L'acide hippurique dissout aisément la plupart des oxides métalliques. Ses combinaisons solubles précipitent les solutions de peroxide de fer en couleur rouille ; les nitrates d'argent et de protoxide de mercure en flocons blancs, caséeux.

Hippurate d'ammoniaque neutre. Il ne cristallise que dificilement ; mais le sel *acide* cristallise sans peine. Le sel neutre évaporé exhale de l'ammoniaque. Chauffé jusqu'à siccité, il fond et devient rosé ; le résidu dissous dans l'eau chaude, et refroidi, donne des cristaux de la même couleur, qui, au reste, se comportent comme l'acide hippurique.

Hippurates de potasse, de *soude* et de *magnésie.* Ils sont très-solubles, et difficilement cristallisables.

Hippurates de baryte et de *strontiane.* En faisant bouillir l'acide avec du carbonate de baryte, on obtient un liquide qui a une réaction alcaline, et qui se prend en gelée par l'évaporation ; en le laissant refroidir, il se présente en masses coniques, blanches comme de la porcelaine, qui deviennent complétement rugueuses en peu de temps. Cette masse blanche, séchée sous la machine pneumatique, fond à une douce chaleur sans diminuer de poids, et donne un liquide clair, qui,

par le refroidissement, se prend en un verre diaphane.

Si l'on dissout ce sel basique dans l'eau, et si l'on ajoute de l'acide acétique étendu, jusqu'à réaction acide, on obtient, par l'évaporation, des feuilles blanches et transparentes d'hippurate neutre de baryte.

Hippurate de chaux. Il se prépare en chauffant l'acide avec du carbonate de chaux; il cristallise par le refroidissement, en prismes rhomboédriques, et par l'évaporation, en larges feuilles luisantes. Le sel se dissout dans 18 parties d'eau froide, ou dans 6 parties d'eau bouillante : sa saveur est amère et piquante.

Hippurate de plomb. L'oxide de plomb chauffé avec de l'eau et de l'acide hippurique, se dissout en partie; mais une autre partie forme une masse tenace, qui reste sur le fond du vase, se décompose et se noircit facilement, même sous l'eau. La portion dissoute est un sel basique, qui, par l'évaporation, forme à la surface du liquide une peau tenace, luisante. Celui-ci étant suffisamment concentré, se prend en une masse blanche.

On obtient le sel neutre, en mêlant une solution chaude d'un sel de plomb avec un hippurate. Par le refroidissement, il se sépare en cristaux aiguillés et soyeux, qui desséchés, deviennent tendres, et prennent un éclat de nacre; dans l'air sec, ils deviennent opaques et blancs. Le sel se dissout dans 5 à 6 parties d'eau froide.

Hippurates de cuivre, de cobalt et de nickel. Les sels de cobalt et de nickel ne sont pas précipités par l'acide hippurique. Le carbonate de cobalt se dissout facilement dans cet acide, et la dissolution concentrée donne des aiguilles rosées, qui renferment de l'eau de cristallisation. Le carbonate et l'hydrate d'oxide de cuivre, sont très-solubles dans l'acide hippurique; le sel cristallise en aiguilles bleu

d'azur, réunies en forme de rayons; à une température élevée, il perd de l'eau de cristallisation, et devient vert.

Les sels de l'oxidule de manganèse, de l'oxide de mercure et de l'alumine, ne sont pas changés par les hippurates solubles.

Hippurate d'argent. En mêlant des dissolutions concentrées d'hippurate de potasse et de nitrate d'argent neutre, on obtient un dépôt blanc, cailleboté, d'hippurate neutre d'argent. Si on mêle les dissolutions étendues, le sel d'argent cristallise en belles houppes au bout de quelques heures. Ce sel s'altère à la lumière. Il est formé de

Acide hippurique . . .	2154.38	59.75
Oxide d'argent.	1451.60	40.25
	3605.98	100,00

ACIDE SUCCINIQUE.

Pott, *Mém. de l'Acad. de Berlin*, 1753, p. 51.
Guyton-Morveau, *Ann. de chim.*, t. 29, p. 161.
Robiquet et Colin, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 4, p. 326.
Berzélius, *Ann. de chim.*, t. 94, p. 187.
Lecanu et Serbat, *Journ. de pharm.*, t. 8, p. 541.
Félix D'Arcet, *Observations inédites.*

3043. La grande analogie qui existe entre l'acide succinique et l'acide benzoïque, nous engage à les rapprocher, quoique leur composition diffère beaucoup. Des radicaux fort dissemblables par le rapport des principes, peuvent néanmoins se ressembler au fond, par leurs propriétés, si le mode d'union de leurs élémens est le même.

Aussi, dans l'étude des corps, c'est bien plus l'ensemble des propriétés, qui doit déterminer leur classement par famille, que la nature ou les proportions des élémens qui les constituent. Les deux acides dont il s'agit, quoique très-rapprochés par les propriétés, n'ont, en effet, qu'un point de commun entre eux, ainsi qu'avec la plupart des acides végétaux, c'est qu'il entre dans leur composition trois atomes d'oxigène.

L'acide succinique anhydre a été obtenu par M. D'Arcet, il est formé de :

8 at. carbone	— 305,76 ou bien	48,48
4 at. hydrogène	— 24,96	3,96
3 at. oxigène	— 300,00	47,56
1 at. succinique anhydre	— 630,72	100,00

L'acide succinique cristallisé, par voie de dissolution dans l'eau, contient toujours :

1 at. ac. succinique anhyd.	— 630,72 ou bien	84,27
2 at. eau	— 112,48	15,13
	743,20	100,00
8 at. carbone	— 305,76	41,1
6 at. hydrogène	— 37,50	5,0
4 at. oxigène	— 400,00	53,9
	743,26	100,0

3044. L'acide succinique existe, mais en quantité fort petite, dans les résines des conifères. On en trouve bien davantage dans le succin ou ambre jaune, résine qui lui a donné son nom. On en extrait l'acide succinique, par distillation, et comme il s'en sublime beaucoup, quand on grille le succin pour la préparation des vernis, dans le but de le rendre plus soluble dans l'alcool et les huiles grasses, on met cette production à profit.

On consacre à la préparation de l'acide succinique les morceaux de succin qui sont trop petits pour être susceptibles de servir comme ornement. On les soumet à la distillation, dans un appareil qui peut consister en une cornue de verre, une allonge et un récipient tubulé. La résine fond, et fournit d'abord une eau jaunâtre très-chargée d'acide acétique, puis une huile empyreumatique, et de l'acide succinique, dont une partie cristallise sur les parois de l'appareil, tandis que l'autre se dissout dans le liquide. Pendant ce temps, la matière éprouve un boursouflement assez considérable. Vient ensuite un moment où elle s'affaisse tout à coup. Il faut alors arrêter l'opération, car il ne se distillerait plus d'acide succinique, mais seulement une huile épaisse très-colorée, qui souillerait les produits obtenus. A celle-ci succéderait une huile plus fluide. A la fin de la distillation, on voit apparaître une matière jaune cireuse qui se produit dans la distillation de toutes les autres résines et matières analogues, et qui n'a pas fait l'objet d'une étude particulière.

Quand on veut opérer un peu en grand, il faut modifier l'appareil, qui consiste, alors, en un cylindre de cuivre chauffé au bain de sable. Un chapiteau de cuivre sert à porter les produits dans un ballon de verre.

On obtient de 16 onces de succin, une demi-once d'acide succinique, trois onces d'huile, et dix onces et demie de résine de succin torréfiée et propre à la fabrication des vernis.

Quand on veut obtenir l'acide succinique seulement, il est un autre procédé plus simple, et qui consiste à torréfier à un feu doux, pendant une heure, le succin réduit en poudre grossière, arrosé d'acide sulfurique, et à distiller ensuite ce produit.

En grillant, dans une terrine, trente-six onces de succin arrosé de trois onces d'acide sulfurique, préalablement étendu de trois onces d'eau, et soumettant la masse à la

distillation au bain de sable, on obtient deux onces d'acide succinique cristallisé, mêlé de quelque peu d'huile volatile.

Il faut ajouter au récipient un tube recourbé qui plonge dans l'eau, afin de donner passage au gaz acide sulfureux qui se dégage. La résine est perdue dans cette opération.

On peut purifier l'acide succinique, en le dissolvant dans le double de son poids d'acide nitrique, et évaporant la liqueur à siccité dans une cornue. On lave le résidu avec un peu d'eau à zéro, pour extraire l'acide nitrique que la chaleur n'aurait pas chassé; l'acide succinique reste pur. On le reprend ensuite par l'eau, et on le fait cristalliser.

Bien que la méthode précédente soit quelquefois employée, on préfère celle qui suit, quand on traite un peu en grand l'acide succinique brut. On traite séparément alors les cristaux et la partie liquide.

On ajoute du carbonate d'ammoniaque au mélange des matières huileuse et aqueuse. Il se dégage de l'acide carbonique, et il se forme du succinate d'ammoniaque. Comme l'huile se laisse mouiller difficilement par la dissolution de carbonate d'ammoniaque, il faut quelques heures pour que l'acide qu'elle tient en dissolution s'unisse à l'ammoniaque. On fait évaporer, jusqu'à consistance sirupeuse; il se dégage beaucoup d'huile. Par le refroidissement, il se forme des cristaux de succinate acide d'ammoniaque. On les fait égoutter; on les redissout, et on fait bouillir leur dissolution avec du charbon animal. On neutralise la liqueur devenue acide, au moyen d'un peu d'ammoniaque, on y verse de l'acétate de plomb, et on traite le précipité de succinate de plomb, qui se produit, par l'hydrogène sulfuré. L'acide succinique reste libre dans la liqueur, on la filtre et on l'évapore pour faire cristalliser l'acide.

Quant à l'acide sublimé qui s'était déposé sur les parois de l'appareil, on le dissout dans l'eau ; on fait passer un courant de chlore dans la dissolution, et on lui fait subir plusieurs cristallisations successives. On peut aussi le saturer d'ammoniaque, l'amener à l'état de succinate de plomb, et décomposer ce sel par l'hydrogène sulfuré.

3045. L'acide succinique cristallisé par voie aqueuse, tel qu'on l'obtient par ces moyens, n'est autre que l'acide hydraté, dont la composition a été donnée plus haut.

Cet acide, soumis à une douce chaleur, fond à 180° et commence à se sublimer vers 230°. Si l'on élève davantage la température, il bout régulièrement à 250°. En recueillant l'acide sublimé, on trouve qu'il a perdu de l'eau en proportion variable, et, en effet, si on a soin de chauffer l'acide avec précaution dans une cornue, on recueille beaucoup d'eau, avant que l'ébullition se déclare.

Ces observations, dues à M. F. D'Arcet, l'ont conduit à soupçonner l'existence de l'acide succinique anhydre. Il s'est, en effet, procuré cet acide en soumettant l'acide ordinaire, pendant long-temps, à l'action d'une chaleur de 180° et le distillant ensuite. Le produit distillé de nouveau trois fois de suite avec de l'acide phosphorique sec, provenant de la combustion du phosphore dans l'air sec, constitue l'acide anhydre.

L'acide succinique hydraté cristallise en petits prismes droits, courts et compactes, incolores et translucides. Leur densité est de 1,55. Leur saveur est faiblement acide, et facile à distinguer de celle de l'acide benzoïque. Une partie d'acide en exige moins de trois d'eau bouillante, et cinq d'eau froide pour se dissoudre. Il est peu soluble dans l'alcool à la température ordinaire, et l'est beaucoup plus dans l'alcool bouillant. L'essence de térébenthine n'en dissout que des traces à peine sensibles ; ce qui offre un moyen aisé de distinguer avec certitude l'acide succinique de l'acide benzoïque. Comme ce dernier, l'acide succinique est inalté-

rable par l'acide nitrique et par le chlore. L'acide sulfurique ne l'attaque pas non plus. Il est fusible et volatil, et ne se décompose pas par la sublimation.

L'acide succinique est quelquefois employé en médecine, et ses sels solubles servent en chimie analytique pour séparer le fer du manganèse.

Il est souvent falsifié dans le commerce avec de l'acide tartrique, ou du bisulfate de potasse, ou du sel ammoniac, mêlés avec de l'huile de succin, c'est-à-dire l'huile que l'on extrait de cette matière par la distillation. En le chauffant sur une lame métallique, on reconnaît la première fraude au charbon que laisse l'acide tartrique, et la seconde au sel fixe qui reste pour résidu. Le sel ammoniac se manifeste par l'odeur ammoniacale qu'exhale l'acide quand on le mêle avec de la chaux, ou mieux, par l'action des sels d'argent.

3046. Succinates. Dans les succinates neutres, l'acide contient trois fois autant d'oxigène que la base. Il y a, en outre, des bi-succinates et des succinates basiques à divers états de saturation. Leur saveur tient de celle de leur acide. Ils se rapprochent beaucoup des benzoates par leur aspect, ainsi que par leur solubilité. Toutefois, les benzoates de chaux, de baryte et des oxides de mercure, sont plus solubles que les succinates correspondans. Les succinates sont rendus plus solubles par un excès de leur acide. Un acide fort les décompose.

L'acide succinique forme des sels plus stables que l'acide benzoïque. La même remarque peut être faite, avec vérité, dans presque tous les cas où deux acides présentent une grande analogie, à l'égard de celui dont le nombre proportionnel est le plus faible. Les succinates se décomposent à la distillation sèche, et leur acide se convertit en un corps huileux qui doit contenir la succinone, en eau, oxide de carbone et hydrogène carboné.

Les sels de peroxide de fer avaient été indiqués comme réactifs pour reconnaître les succinates, en raison de la couleur particulière du succinate qui se précipite, et qui est d'un rouge moins clair que le benzoate de peroxide de fer; mais on sait, aujourd'hui, que la plupart des acides pyrogénés jouissent de la faculté de former avec le peroxide de fer des sels insolubles, qu'on ne saurait distinguer du succinate.

Les succinates solubles se préparent, ordinairement, par l'acide succinique et les bases, ou leurs carbonates; et les succinates insolubles ou peu solubles par double décomposition. Quelques succinates peuvent être obtenus, en dissolvant dans l'acide le métal de la base.

3047. *Succinate de potasse.* Ce sel décrépite au feu, s'humecte à l'air froid, et s'effleurit quand on le chauffe.

Succinate de soude. Le succinate de soude saturé cristallise avec facilité en lames efflorescentes. Ses cristaux sont prismatiques, et se décomposent à une température élevée, sans entrer en fusion. Sa saveur est amère.

Succinates de baryte, de strontiane et de chaux. Le succinate de baryte est fort peu soluble. Il se précipite, sur-le-champ, quand on verse du succinate d'ammoniaque dans une solution d'un sel de baryte un peu concentrée, et seulement au bout de quelque temps dans des liqueurs très-étendues. Le succinate d'ammoniaque ne produit de précipité dans les dissolutions des sels de strontiane, et surtout de chaux, qu'autant qu'elles sont un peu concentrées, et après quelqne temps.

Succinate de magnésie. C'est un sel efflorescent, très-soluble, et qui cristallise difficilement.

Succinate d'yttria. Ce sel cristallise en cubes. Il est peu soluble.

Succinate d'alumine. Le succinate neutre d'alumine

est peu soluble. Avec un excès d'acide, il forme des cristaux plus solubles.

3048. *Succinate de manganèse.* Il est insoluble dans l'alcool, et se dissout dans dix fois son poids d'eau, à la température de 13°.

Succinate de fer. Le succinate de protoxide de fer est peu soluble, et absorbe rapidement l'oxigène de l'air.

Le succinate de peroxide de fer est rouge-brun, et insoluble. On sépare le fer du manganèse, au moyen des succinates neutres alcalins, de la même manière, et mieux même qu'au moyen des benzoates. L'emploi des succinates a l'avantage de donner un précipité moins abondant et plus facile à incinérer. Si on laisse une légère acidité à la liqueur, le succinate de fer se précipite également, mais il se redissout pendant le lavage, à moins qu'on ne fasse bouillir la liqueur avant de la filtrer. La présence du nitrate de soude, dans la liqueur, empêcherait la formation du précipité.

Succinate d'étain. Ce sel est soluble, et forme des tables larges et même transparentes.

Succinate de zinc. Il est soluble, et cristallise en lames minces et déliées.

Succinates de nickel, de cobalt, de cérium. Tous ces sels ne jouissent que d'une assez faible solubilité.

Succinate de cuivre. Le sel neutre est soluble et se convertit, par la digestion avec de l'oxide de cuivre, en un sous-sel insoluble. Ces deux sels sont vert-pâle.

Succinates de plomb. Le succinate de plomb est très-légèrement soluble dans l'eau, se dissout dans un excès d'acide, et cristallise de cette dissolution en lames longues et étroites. Le succinate neutre de plomb se précipite à l'état anhydre ; il est formé de :

1 at. acide succinique	—	630,7	ou bien 31,14
1 at. oxide de plomb	—	1394,5	68,86
		2025,2	100,00

Traité par l'ammoniaque, ce sel se transforme en un succinate tri-basique anhydre, tout-à-fait insoluble.

Succinate de bismuth. Il est soluble dans l'eau, et n'est pas précipité par les alcalis.

Succinates de mercure. Celui de protoxide n'est pas soluble dans l'eau; celui de deutoxide l'est fort peu.

Succinate d'argent. Il est soluble, et cristallise en lames longues et minces.

SUCCINONE.

3049. M. F. D'Arcet, en distillant le succinate de chaux, a obtenu un liquide oléagineux, qui paraît contenir la succinone, mêlée, il est vrai, de quelque carbure d'hydrogène accidentel.

SUCCINAMIDE.

3050. En traitant l'acide succinique anhydre par l'ammoniaque sec, il s'échauffe beaucoup et laisse dégager une grande quantité d'eau. Il se forme une amide d'une composition fort remarquable. Elle est fusible, cristallisable en rhombes, soluble dans l'alcool et dans l'eau. Elle prend de l'eau de cristallisation, quand on la dissout dans ce liquide. Elle renferme, d'après M. F. D'Arcet :

8 at. carbone	306,3	48,93
1 at. azote	88,5	14,13
5 at. hydrogène	31,2	4,98
2 at. oxigène	200,0	31,96
Succinamide anhydre	626,0	100,00
8 at. carbone	306,3	41,48
1 at. azote	88,5	11,98
7 at. hydrogène	43,7	5,91
3 at. oxigène	300,0	40,63
Succinamide hydratée	738,5	100.00

ACIDE SUBÉRIQUE.

BOUILLON LAGRANGE, *Ann. de chim.*,, tom. 23, p. 42.
CHEVREUL, *id.*, tom. 62, pag. 323.
BUSSY, *Journal de pharmacie*, tom. 8, pag. 110, et tom. 19, pag. 425.

3051. On obtient cet acide, en faisant agir sur du liége râpé ou coupé en petits morceaux, ou bien sur l'épiderme d'une plante quelconque, six fois son poids d'acide nitrique à 30° Baumé. La masse se gonfle, et la matière se dissout peu à peu, tandis qu'il s'en sépare une graisse fondue qui surnage la liqueur. On dépouille l'acide subérique formé, de la majeure partie de l'acide nitrique en excès, en évaporant la liqueur à un feu très-doux, et agitant sans cesse. Le résidu, amené en consistance d'extrait, étant délayé dans six à huit fois son poids d'eau, on fait chauffer le tout pendant un certain temps. Il se sépare une graisse pareille à celle qui s'était d'abord produite, et une matière ligneuse qui se dépose au fond du liquide. On laisse refroidir celui-ci, on le filtre, on l'évapore, et l'acide subérique s'en sépare à l'état de poudre blanche, pendant le refroidissement, en même temps qu'il se forme des cristaux d'acide oxalique. On peut purifier ensuite l'acide subérique par la sublimation, ou bien, en le dissolvant dans l'ammoniaque, le précipitant par un acide de la dissolution filtrée, et le lavant avec de l'eau froide.

Ordinairement, on termine la purification de cet acide, en le distillant. Il se volatilise tout entier, si l'opération s'exécute sur un acide déjà blanc, mais il n'en est pas ainsi, quand il est jaunâtre. Le sublimé, dans ce cas, est de couleur rosée au commencement, et de couleur jaune à la fin de la distillation.

L'acide subérique se précipite de sa dissolution dans l'eau chaude, sous forme d'une poudre blanche, dont la saveur est légèrement acide, et l'action sur la teinture de tournesol assez faible. Il est inaltérable à l'air, fond à 124°, en un liquide qui, par le refroidissement, se prend en une masse cristalline. Il se sublime à une température plus élevée, en très-longues aiguilles, et il ne laisse dans la cornue qu'un très-faible résidu de charbon.

La solubilité de l'acide subérique suit une marche remarquable. A peine soluble à froid, ce corps le devient beaucoup dans l'eau, à partir de 70° environ. Voici quelques chiffres.

	Acide dissous par 100 d'eau.
9°	1.00
12°	1.16
60°	2.63
84°	20.00
Dissolution bouillante. .	53.40

Une partie de cet acide n'exige, pour se dissoudre, que 5,6 parties d'alcool anhydre à 10°, ou 0,87 p. d'alcool bouillant, ou bien encore 10 p. d'éther à 4°, et 6 p. de ce véhicule bouillant. L'essence de térébenthine bouillante en dissout un poids égal au sien, et se prend en masse par le refroidissement. Elle n'en peut tenir en dissolution que cinq pour cent, quand sa température est abaissée jusqu'à 5°. L'acide subérique peut être fondu avec les huiles grasses.

Les résultats des divers chimistes qui ont étudié l'acide subérique, présentent des différences qui paraissent prouver que sa formation est accompagnée de circonstances analogues à celles qui se présentent, comme on le verra, dans la préparation de l'acide camphorique.

L'analyse de M. Bussy établit sa composition de la manière suivante :

C^{16}	612.1	61.99
H^{12}	75.0	7.59
O^3	300.0	30.42
Acide sec	987.1	100.00
C^{16}	612.1	55.66
H^{14}	87.5	7.94
O^4	400.0	36.40
Acide hydraté	1099.6	108.00

3052. SUBÉRATES. Les subérates solubles ont une saveur salée, et leurs dissolutions donnent un précipité d'acide subérique, par l'addition d'un acide puissant, à moins qu'elles ne soient très-étendues. La chaleur décompose une partie de leur acide et en volatilise une partie; mais ce caractère, qui appartient aux subérates des dernières sections, ne se retrouverait plus dans les subérates alcalins.

Les subérates de potasse et de soude sont très-solubles, attirent l'humidité de l'air, fondent avant de se décomposer, et n'exercent aucune action sur les papiers réactifs. Ceux d'ammoniaque, de baryte, de strontiane, de chaux, de magnésie, d'alumine, de protoxide de manganèse, sont plus ou moins solubles dans l'eau. Le subérate de protoxide de fer se présente sous forme d'un précipité blanc, celui de peroxide sous forme de précipité brun. Les subérates d'étain et de zinc s'offrent, aussi, à l'état de précipité blanc.

Le subérate de cobalt, qui est rouge; celui de cuivre, qui est bleu-verdâtre; celui d'urane, qui est jaunâtre, ceux de protoxide de mercure et d'argent, qui sont blancs, sont tous insolubles.

Le subérate d'argent renferme

Acide subérique	987.1	40.4
Oxide d'argent	1451.6	59.6
	2438.7	100.0

Le subérate de plomb contient

Acide subérique	987.1	41.5
Oxide de plomb	1394.5	58.5
	2381.6	100.0

Ces deux sels sont anhydres.

SUBÉRONE.

3053. En distillant le subérate de chaux, M. Boussingault a obtenu la subérone, mais mélangée de quelque carbure d'hydrogène. C'est un corps oléagineux.

ACIDE LICHÉNIQUE.

3054. L'acide lichénique a été découvert par Pfaff, qui, pour l'obteuir, fait digérer le lichen avec de l'eau contenant en dissolution 2 gros de carbonate de potasse par livre de lichen. Il sature presque complétement d'acide acétique cette dissolution, et la précipite ensuite par l'acétate de plomb. Le précipité contient une combinaison de chaux et d'oxide de plomb, avec de l'acide lichénique et d'autres matières végétales. On filtre alors la liqueur, et on l'abandonne à elle-même. Elle dépose, au bout de quelque temps, une autre combinaison moins complexe, et formée seulement d'acide lichénique et d'oxide de plomb. En la décomposant par l'hydrogène sulfuré, on obtient l'acide lichénique. Le premier dépôt, traité de même par l'hydrogène sulfuré, fournit un lichénate acide de chaux, qui cristallise, quand on évapore la liqueur. Pour en retirer l'acide, on pourrait le décomposer par une quantité convenable d'acide oxalique. On peut aussi le convertir en lichénate neutre de potasse, en le décomposant par le carbonate de cette base; on emploie le sel de potasse à former du lichénate de plomb par double décomposition; on traite enfin ce dernier sel par un courant d'hydrogène sulfuré.

L'acide lichénique est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Il cristallise en aiguilles prismatiques. Soumis à l'action de la chaleur, il se volatilise sans entrer en fusion et sans se décomposer. Ses vapeurs ont une odeur aromatique particulière.

Lichénates. Ces sels sont, en général, moins solubles que les bolétates. 100 p. d'acide lichénique saturent une quantité d'oxide renfermant 16,95 p. d'oxigène ; ce qui indique un acide d'une composition très-simple et très-digne d'un examen plus attentif.

Le lichénate de potasse cristallise en prismes rectangulaires, et quelquefois en aiguilles fines et en lamelles. Il est inaltérable à l'air. Ceux de soude et d'ammoniaque cristallisent en aiguilles aussi inaltérables à l'air.

Les lichénates de baryte et de strontiane sont, à peu près, insolubles dans l'eau. Le lichénate de chaux neutre est très-peu soluble, et se dépose sous forme d'un précipité cristallin aciculaire.

Le lichénate de peroxide de fer ressemble au succinate; ceux de zinc et de protoxide de manganèse sont insolubles.

Les dissolutions de lichénates ne donnent point de précipité avec les sels de magnésie, d'alumine, de glucine, de cobalt, de nickel, d'urane, de cuivre, d'or et de platine.

ACIDE BOLÉTIQUE.

3055. Cet acide, qui me paraît presque identique avec l'acide lichénique, a été trouvé par M. Braconnot dans le *boletus pseudo-igniarius*. Il s'extrait de cette plante par le procédé suivant : après en avoir exprimé le suc, on l'évapore jusqu'à consistance sirupeuse; on y verse de l'alcool qui en précipite une matière blanche, qu'on lave à l'alcool. On la dissout ensuite dans l'eau, et on précipite la dissolution par le nitrate de plomb. Le précipité dé-

composé par l'hydrogène sulfuré, met en liberté trois acides : l'acide bolétique, l'acide phosphorique, et l'acide fungique. En faisant évaporer et cristalliser, on obtient de l'acide bolétique en cristaux prismatiques quadrilatères, et les deux autres restent dans l'eau-mère. Cet acide bolétique n'est pas pur ; on le reprend par l'alcool, et on le fait cristalliser dans sa dissolution alcoolique.

Il a une saveur acide semblable à celle du tartre. Ses cristaux sont inaltérables à l'air, et exigent, pour se dissoudre, 180 fois leur poids d'eau à 20°, et 45 fois leur poids d'alcool. Ils craquent sous la dent. Cet acide est volatil, et donne un sublimé qui se présente sous forme de poudre fine ou d'aiguilles quadrilatères.

L'acide bolétique libre, décompose un certain nombre de sels minéraux : tels sont les sels de peroxide de fer, dont il précipite entièrement la base ; tel est le nitrate d'argent, dont le précipité se dissout, toutefois, dans un excès d'acide.

Quoique l'acide bolétique offre de grands rapports avec l'acide lichénique, on ne peut les confondre, à cause des différences qu'ils présentent dans leurs sels de protoxide de manganèse et de protoxide de fer.

Bolétates. L'acide bolétique forme avec la potasse un sel très-soluble dans l'eau, et difficilement cristallisable, que l'alcool ne dissout pas ; avec la baryte, un sel cristallisable d'une saveur acidule, peu soluble dans l'eau et dans l'acide nitrique; avec la chaux, un sel qui cristallise en prismes à 4 pans, et ne se dissout que dans le centuple de son poids d'eau.

Les bolétates d'alumine, de protoxide de manganèse, de protoxide de fer, sont solubles dans l'eau. Le bolétate de peroxide de fer est complétement insoluble. Celui de cuivre est peu soluble ; ceux de plomb et d'argent sont insolubles.

Les bolétates solubles pourraient servir à séparer les deux oxides de fer, ou bien l'oxide de fer et celui de manganèse, tout comme les succinates et les benzoates.

ACIDE CAMPHORIQUE.

3056. On obtient cet acide, en traitant le camphre dans un appareil distillatoire, avec dix fois son poids d'acide nitrique à 28 ou 30° de l'aréomètre de Baumé. On remet dans la cornue, à plusieurs reprises, les produits distillés, jusqu'à ce que l'acide nitrique cesse de se transformer en deutoxide d'azote. L'acide camphorique cristallise pendant le refroidissement. On le lave avec un peu d'eau froide, et on le soumet à plusieurs cristallisations, après l'avoir fait dissoudre dans l'eau bouillante.

D'après les expériences de M. Liebig, il ne se dégage que du deutoxide d'azote, pendant la formation de l'acide camphorique, et il ne se produit pas d'acide carbonique. Ces phénomènes conduisent à admettre que le camphre ne fait que se suroxider, pour passer à l'état d'acide camphorique.

Avant la complète conversion du camphre en acide camphorique, il se fait des composés intermédiaires entre le camphre et l'acide camphorique, et que l'on peut regarder comme étant des camphorates de camphre, analogues aux oxides salins formés par les métaux.

Quand on fait agir l'acide nitrique à froid sur le camphre, il se produit une huile, résultant d'une simple combinaison entre ces deux corps.

L'acide camphorique renferme :

20 at. carbone	—	764,32	ou bien 56,03
16 at. hydrogène	—	99,84	7,32
5 at. oxigène	—	500,00	36,65
acide camphor.	—	1364,16	100,00

L'acide camphorique cristallise en petites aiguilles, ou même en prismes assez volumineux. Sa saveur est faible et acide d'abord, puis développe de l'amertume. Il est inodore à la température ordinaire, mais à une douce chaleur, il répand des vapeurs âcres et piquantes. A 37°,5, il exhale des vapeurs, et à 63° il entre en fusion. A une température plus élevée, il se sublime d'abord sans s'altérer, et se distille ensuite en se décomposant en partie. Il est inaltérable dans l'acide nitrique.

100 parties d'eau en dissolvent

1,13.	à 12°,5
1,46.	25
1,63.	37,5
2,46.	50
5,29.	82,5
10,13.	90
12,00.	96

L'alcool en dissout plus de son propre poids à la température ordinaire, et un peu plus encore à l'aide de la chaleur. L'éther en dissout les deux tiers de son poids à 9°. Enfin, il est soluble, surtout à chaud, dans l'essence de térébenthine.

3057. CAMPHORATES. Les camphorates neutres renferment cinq fois plus d'oxigène dans l'acide qu'il n'y en a dans l'oxide. Presque tous ceux qui sont solubles ont une saveur amère légèrement aromatique. Les acides forts mettent en liberté l'acide camphorique.

Quand on les expose à l'action de la chaleur en vases clos, ils donnent, à la distillation, de l'eau et de l'huile empyreumatique, et il reste du charbon dans la cornue. L'huile mériterait un examen plus approfondi, car la nature de l'acide ne permet guère de prévoir les phénomènes qui lui ont donné naissance. A l'air, les camphorates brûlent avec une flamme bleue ou, quelquefois, rougeâtre.

Les camphorates de potasse, de soude et d'ammoniaque

sont très-solubles, déliquescens, et difficilement cristallisables. Ils sont solubles dans l'alcool. Ceux de baryte, de strontiane, de chaux, de magnésie, de protoxide de manganèse, sont solubles dans l'eau. Quand tout le camphre n'a pas été acidifié, l'acide camphorique le retient en combinaison, et forme des sels bien moins solubles.

Les camphorates de peroxide de fer, d'étain, de zinc, d'urane, de cuivre, de plomb, de protoxide de mercure, d'argent, sont insolubles ou peu solubles.

Camphorate de potasse. Il cristallise, dans une dissolution sirupeuse, en petites aiguilles déliées réunies en groupes. A une chaleur modérée, elles éprouvent la fusion aqueuse et se dessèchent ensuite.

Camphorate de chaux. Ce sel forme de grands prismes quadrilatères obliques, solubles dans cinq fois leur poids d'eau froide, et dans une quantité beaucoup moindre d'eau bouillante. Ils sont formés de

1 at. acide camphorique	—	1364,16	52,07
1 at. chaux	—	356,03	13,58
16 at. eau	—	899,84	34,35
		2620,03	100,00

Camphorate de cuivre. Le camphorate de cuivre forme un précipité vert, qui, chauffé lentement, devient bleu d'abord, puis repasse au vert, et enfin, noircit et se décompose.

CHAPITRE V.

ACIDES GRAS.

3058. Les acides gras diffèrent complétement de ceux qui précèdent, par leurs caractères extérieurs. Quand ils sont à l'état solide, ils ont l'aspect d'une graisse ou de la cire; mais ils offrent le plus souvent

une texture cristalline: quand ils sont à l'état liquide, ils ont l'apparence oléagineuse, sans jamais présenter beaucoup de viscosité. Ils tachent le papier comme tous les autres corps gras. Parmi ces acides, ceux qui sont solides à la température ordinaire, fondent à une température ordinairement inférieure à 100°, et qui n'a jamais besoin d'être élevée au-delà d'environ 130°. Ceux qui sont liquides à la température ordinaire, exigent, pour se congeler, un froid plus ou moins considérable. Tous sont susceptibles d'être volatilisés, au moins dans le vide ou dans un courant de gaz, et passent toujours en partie à la distillation. Tous les acides gras sont incolores, quand ils sont purs. Tous ont une densité inférieure à celle de l'eau, sont très-solubles dans l'alcool et l'éther, et se dissolvent facilement dans les huiles grasses et volatiles.

Les acides gras renferment beaucoup plus de carbone et d'hydrogène qu'il n'en faut pour former, avec l'oxigène qui s'y trouve, de l'acide carbonique ou de l'eau. Aussi, sont-ils très-inflammables, et brûlent-ils facilement à l'air avec une flamme fuligineuse. A l'air et à la température ordinaire, ils ne s'altèrent pas, ou ne s'altèrent que très-lentement. Le chlore les décompose. On n'a pas examiné les produits qui en résultent. La plupart des acides n'ont pas d'action sur les acides gras. A l'aide de la chaleur, ils sont décomposés par les acides sulfurique et nitrique, avec production d'eau, d'acide carbonique et d'acide sulfureux, ou de deutoxide d'azote. On peut mettre à froid l'acide sulfurique et l'acide nitrique ordinaires, en contact avec un grand nombre d'acides gras, sans que ces derniers en soient altérés. Il y a simplement dissolution. On peut même obtenir quelque apparence de combinaison entre ces acides et l'acide sulfurique.

Tous les acides gras rougissent la teinture de tournesol, au moins à l'aide de la chaleur. Ils ont toujours un nombre

proportionnel très-fort, et une tendance acide assez peu énergique. Ils peuvent néanmoins décomposer complétement les carbonates à l'aide de la chaleur, et transformer les borates neutres en biborates. M. Chevreul, ayant essayé d'en saturer quelques uns par le contact prolongé d'une dissolution de carbonate alcalin bouillante, il a vu que ce moyen ne permettait pas de neutraliser complétement ces acides, dont une partie pouvait passer dans la dissolution sous forme émulsive. Avec les acides gras volatils, on arrive à des résultats différens, et les carbonates alcalins sont ordinairement décomposés.

La plupart des acides gras ne se trouvent pas naturellement à l'état de liberté, et s'extraient de corps gras neutres, qui paraissent formés par la combinaison de ces acides avec des bases de nature organique. Les acides fournis par ces corps gras neutres s'en séparent dans des circonstances variées que nous étudierons plus tard, et, par exemple, par l'action des bases minérales puissantes, en présence de l'eau. Il se forme alors des composés qui sont incontestablement de véritables sels, résultant de l'union de ces bases minérales avec les acides gras, tandis que la base organique devient libre. C'est ainsi qu'avec la potasse ou la soude, on forme les savons employés dans l'économie domestique et dans les arts, c'est-à-dire les sels formés par ces bases et les mêmes acides. Les chimistes ont ensuite étendu la signification du mot *savon* à tous les sels formés par les mêmes acides. L'opération par laquelle on les produit, au moyen des corps gras neutres et des bases, porte le nom de saponification.

3059. Les acides gras peuvent être partagés en deux classes bien distinctes. L'une comprend ceux qui sont tout-à-fait insolubles dans l'eau, et qui ne peuvent se distiller que dans le vide; ce sont les *acides gras fixes* proprement dits; l'autre, les acides qui peuvent se dissoudre dans l'eau, en quantité plus ou moins grande, et qui peu-

vent se distiller, même sous la pression de l'air; ce sont les *acides gras volatils*. En effet, ils répandent des vapeurs à l'air libre, à la température ordinaire, et passent à la distillation, quand on les y soumet avec une grande quantité d'eau, tandis que les premiers sont dépourvus de ces deux propriétés. L'acide ricinique, toutefois, est dans un cas exceptionnel.

Parmi les acides gras proprement dits, il y en a trois qui méritent une mention spéciale, en ce qu'ils forment la majeure partie des huiles et des graisses : ce sont les acides stéarique, oléique et margarique. L'huile de ricin en fournit trois autres. On trouve dans le lichen roccella et dans le marron d'Inde, des acides distincts qui semblent se classer à côté des précédens. Enfin, d'après M. Boudet, les corps gras qui donnent les acides stéarique, margarique, oléique, fournissent, après avoir été modifiés par l'acide nitreux, un nouvel acide nommé *élaïdique*; l'huile de ricin modifiée, de même, forme des savons particuliers dont il a extrait l'acide qu'il appelle *palmique*.

On connaît neuf acides gras volatils, et il en existe vraisemblablement un plus grand nombre. Ce sont ces acides qui donnent aux graisses les odeurs particulières qu'elles manifestent, surtout quand elles rancissent : car, dans ce cas, une portion de l'acide gras est mise en liberté.

Les acides gras fixes n'ont pas d'odeur. Les taches qu'ils produisent sont permanentes. Il n'y a guère que leurs sels à base de potasse, de soude et d'ammoniaque, que l'eau puisse dissoudre, et encore l'eau froide décompose-t-elle leurs sels neutres à base alcaline. On empêche cet effet, en rendant l'eau un peu alcaline. L'alcool dissout ces sels neutres sans les altérer. L'éther sulfurique, à l'aide de l'ébullition, peut leur enlever une partie de leur acide.

Les acides gras volatils sont tous odorans. La tache

qu'ils produisent sur le papier disparaît, peu à peu, à l'air libre. Quand on les goûte, ils laissent sur la langue une tache blanche. Presque tous ces acides sont liquides à la température ordinaire, tandis que parmi les précédens, il n'y en a que deux qui soient dans ce cas. Ils forment un nombre bien plus considérable de sels solubles que les acides fixes.

Les acides gras volatils se rapprochent beaucoup de l'acide benzoïque. En les plaçant les premiers dans ce chapitre, nous avons voulu indiquer les connexions qui existent entre eux et les derniers acides du chapitre. précédent

Les sels formés par les acides gras sont doux au toucher, surtout ceux des acides fixes; ils sont faciles à décomposer. Séparés de leurs combinaisons avec les bases, les acides gras sont toujours hydratés; ils contiennent alors une quantité d'eau, dont l'oxigène est égal à celui de l'oxide nécessaire pour former un sel neutre.

3060. Voici le tableau de ces divers acides.

Acides volatils.

A. Butyrique,	A. Crotonique,
Caproïque,	Hircique,
Caprique.	Phocénique,
Cévadique,	Sébique,
	Valérique.

Acides fixes.

Stéarique,	Margaritique,
Margarique,	Ricinique,
Oléique,	Elaiodique,
Élaïdique,	Palmique.
Rocellique.	Esculique.

Nous allons les étudier dans cet ordre.

ACIDE BUTYRIQUE.

Chevreul, *Recherches sur les corps gras*, p. 115.

3061. On trouve dans le produit de la saponification du beurre, l'acide butyrique accompagné des acides caproïque et caprique. Outre la matière grasse, qui fournit ces acides volatils, et que l'on a nommée butyrine, il y a dans le beurre une très-grande quantité de matière grasse qui ne fournit que des acides gras fixes. Le beurre ordinaire contient aussi une certaine quantité de matière caséeuse, qui n'appartient pas à la classe des corps gras. Pour le purifier, on l'expose, pendant quelque temps, à une température qui ne dépasse pas 60° ; les impuretés se réunissent au fond du vase. On décante la graisse, et on la verse dans un autre vase contenant de l'eau à 40° avec laquelle on l'agite pendant long-temps. On laisse figer le beurre purifié à la surface du liquide.

Si on veut débarrasser la butyrine d'une grande partie des autres graisses, il faut maintenir pendant long-temps, le beurre entre 16 et 19°. La partie la moins liquéfiable se solidifie peu à peu, et l'on peut décanter la graisse encore liquide dans laquelle se trouve la butyrine. On sépare encore de cette dernière, un peu de beurre, en la laissant en contact, à la température d'environ 19°, avec son poids d'alcool anhydre, et remuant souvent. La butyrine passe dans la liqueur, pour la majeure partie, mais toujours accompagnée d'une certaine quantité de beurre ordinaire. Il reste encore dans le résidu quelque peu de butyrine, et cela ne saurait être autrement, d'après la nature du procédé.

3062. On saponifie la butyrine plus ou moins purifiée, pour se procurer les acides butyrique, caproïque et caprique. Quatre parties d'hydrate de potasse suffisent pour

saponifier 10 p. de butyrine, et l'opération se fait avec facilité. On décompose le savon obtenu, après l'avoir dissous dans une très-grande quantité d'eau, au moyen de l'acide tartrique ou de l'acide phosphorique mis en excès. On filtre, pour retenir les acides gras fixes qui se séparent, on les lave, et on distille le liquide filtré, réuni aux eaux de lavage. Dans le produit de la distillation, se trouvent les trois acides volatils, déjà nommés. On sature ce liquide par la baryte, puis on évapore, jusqu'à siccité, à une douce chaleur.

Le résidu est un mélange de butyrate, de caproate et de caprate de baryte; il sert à préparer les trois acides qui s'y trouvent saturés par la baryte. En traitant successivement ce mélange par de petites quantités d'eau, comme, par exemple, 277 d'eau pour 100 de matière, on aura diverses dissolutions. La première sera principalement chargée du sel le plus soluble, qui est le butyrate; les dernières pourront ne contenir que le sel le moins soluble, c'est-à-dire le caprate. Le sel dont la solubilité est intermédiaire, se trouvera prédominant dans les dissolutions que l'on formera après avoir enlevé la presque totalité du butyrate. Ce nombre 277 donne le poids d'eau qui serait précisement nécessaire pour dissoudre 100 p. de butyrate de baryte pur. En d'autres termes, 100 d'eau peuvent dissoudre 36 de butyrate, 8 de caproate et seulement 0,5 de caprate de baryte. On fait cristalliser les diverses liqueurs que l'on a obtenues, et l'on soumet à de nouvelles dissolutions, semblablement conduites, les cristaux qui se sont formés. De cette manière, on isole de plus en plus les trois sels primitivement mélangés.

M. Berzélius conseille de commencer la séparation des acides butyrique, caproïque et caprique, de la manière suivante. On décompose leurs combinaisons avec la baryte, par l'acide phosphorique concentré; on décante le liquide huileux qui se sépare, et on enlève par l'éther la partie

des acides gras, qui reste en dissolution. On se débarrasse de l'éther, en le distillant à 40°, ou en le laissant s'évaporer à l'air. Le mélange des trois acides est agité avec son poids d'eau, qui dissout de l'acide butyrique presque pur. On sépare le résidu oléagineux, et on le traite encore par l'eau, une ou plusieurs fois. C'est principalement de l'acide caproïque qui se dissout alors. L'acide caprique reste. Cette séparation faite, il sera bon de traiter les acides impurs par la baryte, et de faire cristalliser les sels obtenus.

Quand on a le butyrate de baryte, on mêle 100 parties de ce sel avec 63,36 p. d'acide sulfurique concentré, et autant d'eau. On décante l'acide butyrique qui se sépare; on le distille seul à une douce chaleur; on le mêle avec une quantité de chlorure de calcium égale à la sienne, et après quelques jours de contact, on le soumet à une seconde distillation.

On peut encore séparer l'acide butyrique de la baryte, en ajoutant à une partie de ce sel 1,32 p. d'acide phosphorique à 1,12 de densité. On enlève ensuite l'acide, en agitant le liquide avec de l'éther. La majeure partie peut se séparer par simple décantation, après l'addition de 0,12 p. d'acide phosphorique concentré; mais il reste toujours en dissolution une petite quantité d'acide que l'on retrouve à l'état de sel de baryte, en saturant le liquide par cette base. Il en est de même, quand on emploie l'acide sulfurique, pour décomposer le butyrate de baryte.

3063. L'acide butyrique est un liquide limpide et incolore, semblable à une huile volatile. Il ne se congèle pas à 9° au dessous de 0, et n'entre en ébullition qu'à une température supérieure à 100°. Il ne s'altère par la distillation, qu'autant qu'il a le contact de l'air. Sa densité est de 0,9675 à 10°. Son odeur est acide, et analogue à celle du beurre rance. Il a une saveur mordicante et un arrière-goût douceâtre. Il produit une tache blanche sur la langue. Il forme sur le papier une tache grasse, qui

disparaît, peu à peu. Il se mêle à l'eau pure en toutes proportions. La présence d'un acide affaiblit beaucoup sa solubilité. L'approche d'un corps incandescent l'enflamme sur-le-champ.

L'acide butyrique est presque isomère avec l'acide subérique ; il est formé d'après M. Chevreul, de

16 at. carbone	— 612,16	ou bien	62,33
11 at. hydrogène	— 68,64		7,09
3 at. oxigène	— 300,00		30,58
1 at. ac. anhyd.	— 980,80		100.00

Et l'acide hydraté est formé de :

1 at. acide anhydre	— 980,80	ou bien	89,61
2 at. eau	— 112,50		10,39
	— 1093,30		100,00

3064. BUTYRATES. L'oxigène de l'acide des butyrates neutres est triple de celui de l'oxide. On connaît des butyrates basiques ; celui de plomb est tribasique.

Les butyrates secs sont ordinairement inodores. A l'état humide, ils répandent l'odeur du beurre; le contact d'un acide leur fait développer l'odeur particulière de l'acide butyrique. Ils se décomposent par l'action de la chaleur, en donnant de l'hydrogène carboné, de l'acide carbonique, et une huile non acide, d'une odeur aromatique, qui doit être quelque carbure d'hydrogène ou de la butyrone. Il reste un résidu charbonneux. Les butyrates neutres sont solubles. Beaucoup d'entre eux perdent une partie de leur acide, par la simple évaporation de leur dissolution.

Butyrate de potasse. Il possède une saveur douceâtre, avec un arrière-goût de beurre. Il est déliquescent ; 100 parties d'eau dissolvent 125 de ce sel, à la température de 15°. La dissolution concentrée peut dissoudre beaucoup d'acide butyrique, sans acquérir d'odeur, et sans de-

venir susceptible de décomposer le carbonate de potasse, au moins à froid.

Butyrate de soude. Il est moins déliquescent que celui de potasse.

Butyrate de baryte. Il cristallise en prismes longs et plats, qui ont un éclat gras, l'odeur du beurre frais, et une saveur un peu analogue, et en même temps alcaline. Il ramène au bleu le papier de tournesol rougi. 100 p. d'eau à 10° en dissolvent 36 de butyrate de baryte. Il est un peu soluble dans l'alcool anhydre. Il est inaltérable à l'air. Dans le vide, il perd 2,25 pour 100 d'eau, sans devenir opaque.

Butyrate de strontiane. Il se prépare comme le précédent. Son odeur est la même, et il cristallise aussi en longs prismes aplatis. 100 p. d'eau en dissolvent 3,33 à 4° C.

Butyrate de chaux. Il cristallise en aiguilles, ou en prismes très-minces parfaitement transparens, et ressemble aux précédens. 100 p. d'eau en dissolvent 17 de ce sel à 15°. Ce sel est bien moins soluble à chaud. En sorte que cette solution cristallise si abondamment par la chaleur, qu'elle se prend en masse. Ce dépôt se redissout complétement, lorsque la liqueur est revenue à la température de 16°. Pour bien observer ces effets, il faut introduire la solution dans un tube de verre étroit scellé à la lampe. En chauffant d'abord la partie inférieure du tube, puis la partie supérieure, on voit les cristaux se former de bas en haut; la liqueur se prend en masse. En plongeant le tube dans l'eau froide, les cristaux se redissolvent.

Deux parties de butyrate de chaux et trois parties de butyrate de baryte dissoutes dans l'eau, donnent, par l'évaporation spontanée, des cristaux octaèdres d'un sel double renfermant les deux butyrates.

Butyrate de plomb. Le sel neutre cristallise en petites aiguilles soyeuses; l'évaporation enlève à sa dissolution une partie de son acide, et le transforme facilement en

sel tribasique peu soluble, dont la dissolution se trouble par l'action de l'acide carbonique.

Butyrate de cuivre. Il cristallise en prismes à 8 pans. Sa dissolution dépose, à 100°, un précipité bleu, qui ne tarde pas à brunir.

ACIDE CAPROÏQUE.

CHEVREUL, *Recherches sur les corps gras*, p. 134.

3065. On se procure l'acide caproïque au moyen du caproate de baryte, dont nous avons indiqué la préparation. On verse sur 100 p. de sel 29,63 p. d'acide sulfurique, étendu de son poids d'eau. La majeure partie de l'acide caproïque se sépare. On peut en obtenir encore une petite quantité par l'addition d'une nouvelle dose d'acide sulfurique concentré, égale à la première. L'acide caproïque décanté est mis en digestion, pendant 48 heures, avec du chlorure de calcium, et ensuite distillé.

L'acide caproïque est une huile très-coulante, incolore, très-inflammable, dont la saveur acide et piquante a un arrière-goût plus douceâtre que celui de l'acide butyrique, et dont l'odeur tient de celle de l'acide acétique et de celle de la sueur. Sa densité est de 0,622 à 26°. Un froid de 9° au dessous de 0° n'est pas suffisant pour le congeler. Il bout au dessus de 100°. Il se vaporise peu à peu à l'air. L'eau à 7° en dissout à peine 1,04 pour 100. L'alcool anhydre le dissout en toutes proportions.

L'acide caproïque renferme, d'après M. Chevreul,

24 at. carbone	— 917,28	ou bien	68,66
19 at. hydrogène	— 118,56		8,89
3 at. oxigène	— 300,00		22,45
1 at. ac. cap. anh.	— 1335,84		100,00
1 at. acide anhydre	— 1335,84	ou bien	82,23
2 at. eau	— 112,48		7,77
1 at. acid. capr. hyd.	— 1448,32		100,00

CAPROATES. Dans les caproates métalliques neutres, l'oxigène de la base est à celui de l'acide comme 1 est à 3. Ces sels ont une odeur et une saveur semblables à celles de l'acide. Ils se décomposent par la chaleur, en exhalant une odeur aromatique. La solubilité des caproates est, en général, intermédiaire entre celle des butyrates et celle des caprates, qui leur correspondent.

Caproate de potasse. Le caproate de potasse est très-soluble. Sa dissolution, abandonnée à l'évaporation spontanée, laisse une gelée transparente, qui devient opaque à la chaleur.

Caproate de soude. Il se dessèche en une masse blanche.

Caproate de baryte. 100 p. d'eau à 10°,5 dissolvent 8 p. de ce sel. Quand sa dissolution donne des cristaux, et que la température n'est pas supérieure à 18°, ces cristaux sont des lames à six pans, qui deviennent d'un blanc de talc par leur exposition à l'air. A 30° le sel cristallise en petites aiguilles. Une chaleur modérée opère la fusion du caproate de baryte.

Caproate de chaux. Il cristallise en lames quadrilatères, brillantes, solubles dans le double de leur poids d'eau.

ACIDE CAPRIQUE.

CHEVREUL, *Recherches sur les corps gras*, p. 143.

3066. Quand on a séparé le caprate de baryte, du butyrate et du caproate, on mêle 100 p. de ce sel pulvérisé, avec 83,6 p. d'acide phosphorique vitrifié, dissous dans 240 p. d'eau, ou avec 47,5 p. d'acide sulfurique mêlé avec son poids d'eau. L'acide caprique se sépare, et on le distille sur du chlorure de calcium, après un contact prolongé.

L'acide caprique cristallise en petites aiguilles qui se liquéfient vers 18°. Sa pesanteur spécifique, à cette température, est de 0,910. Il se distille sans s'altérer à une

température supérieure à 100°. L'eau à 20° n'en dissout guère que 1/1000 de son poids. Mais l'alcool le dissout en toutes proportions. Son odeur tient à la fois de celle de la sueur et de celle du bouc.

Il renferme, d'après M. Chevreul,

39 at. carbone	—	1357,9 ou bien	74,11	100
29 at. hydrogène	—	181,2	9,74	
3 at. oxigène	—	300,0	16,15	
1 at. ac. cap. anh.	—	1839,1	94,21	100,00
2 at. eau	—	112,5	5,79	
1 at. acide hydraté	—	1951,6		

CAPRATES. L'oxigène de l'acide caprique est le triple de celui que renferme la quantité d'oxide nécessaire pour sa saturation. Les caprates humides ont l'odeur de leur acide; ils ont aussi sa saveur. Exposés à l'action de la chaleur, ils se décomposent en répandant une odeur aromatique, et en même temps rapprochée de celle du bouc, provenant d'une huile empireumatique particulière.

Caprate de baryte. Ce sel ne se disssout que dans 200 fois son poids d'eau, à 20°. Les cristaux qu'il forme, en présence de l'eau, éprouvent, par l'action de la chaleur, une perte de 2,2 pour 100, sans que leur éclat diminue. Le caprate de baryte se fond avant de se décomposer. Sa saveur est amère et alcaline. Sa dissolution aqueuse se décompose d'elle-même avec le temps.

BUTYRINE.

CHEVREUL, *Recherches sur les corps gras*, p. 192.

3067. M. Chevreul désigne, sous ce nom, le corps gras extrait du beurre, qui lui a fourni les trois acides précédens. Ce n'est probablement pas une substance pure, mais bien un mélange de divers composés. Voici les caractères que la butyrine de M. Chevreul lui a offerts.

A 19° elle est très-fluide, et sa densité égale 0,908. Elle

est presque toujours colorée en jaune, mais sa couleur ne lui est pas essentielle : il y a des beurres qui donnent de la butyrine presque incolore. Elle a une odeur de beurre chaud, elle ne paraît se congeler qu'à zéro.

La butyrine est sans action sur les réactifs colorés, insoluble dans l'eau, soluble en toute proportion dans l'alcool d'une densité de 0,822 et bouillant. La solution de 20 parties de butyrine dans 100 parties d'alcool bouillant a paru se troubler par le refroidissement, tandis que celle de 120 parties de butyrine dans 100 parties d'alcool est restée transparente. Vraisemblablement, cette dernière liqueur est une dissolution d'alcool dans la butyrine.

Lorsqu'on distille une dissolution alcoolique, peu chargée de butyrine, cette substance devient acide. Mais si on fait digérer avec un lait de sous-carbonate de magnésie, cette butyrine acide séparée de l'alcool qui n'a pas distillé, elle ne donne que des traces de butyrate de magnésie. Ainsi, la quantité d'acide mise à nu est très-faible. Après ce traitement, la butyrine n'a plus d'action sur le tournesol, et quand on l'incinère elle ne laisse pas de résidu.

La butyrine se saponifie facilement. Elle ne fournit pas moins de cinq acides, savoir : les acides caprique, caproïque, butyrique, margarique, oléique, et enfin de la glycérine. Quand on la saponifie par la potasse, et qu'on décompose le savon par l'acide phosphorique, on obtient un liquide aqueux, et une couche formée par les acides margarique et oléique.

Le liquide aqueux distillé, donne un produit acide contenant les acides butyrique, caproïque et caprique, et un résidu fixe de glycérine.

ACIDE CÉVADIQUE.

PELLETIER et CAVENTOU, *Journ. de pharmacie*, tom. 6, pag. 457.

3068. On prépare l'acide cévadique au moyen de l'huile que l'on extrait de la cévadille, graine du *veratrum sabadilla*, en épuisant cette graine par l'éther, et enlevant celui-ci par l'évaporation ou la distillation. On saponifie cette huile par la potasse, et avec le savon formé, on se procure le cévadate de baryte, en suivant la même marche que pour obtenir les combinaisons de cette base avec les acides butyrique, etc. On décompose le sel de baryte dans une cornue par l'acide phosphorique sirupeux : l'acide cévadique se sublime en aiguilles blanches et nacrées.

L'acide cévadique a une odeur semblable à celle de l'acide butyrique. Il entre en fusion à 20°, et se sublime à quelques degrés au dessus de cette température. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

ACIDE CROTONIQUE.

PELLETIER et CAVENTOU, *Journ. de pharmacie*, tom. 4, pag. 289.

CAVENTOU, *id.*, tom. 11, pag. 10.

3069. On prépare cet acide, au moyen de l'huile que renferme la graine de pignon d'Inde, semence du *croton-tiglium*. On extrait l'huile de la semence par l'éther ou l'alcool, et on suit le même mode de préparation que pour obtenir l'acide phocénique, l'acide hircique, etc. On peut même saponifier cette huile, en faisant bouillir avec une dissolution de potasse, la graine pilée, après avoir été dépouillée de son enveloppe. On décompose le crotonate de baryte par l'acide phosphorique sirupeux,

dans un appareil distillatoire dont le récipient doit être refroidi à 5° au dessous de 0°.

L'acide crotonique est oléagineux. Il se congèle à 5° au dessous de 0°. Il se volatilise sensiblement à 2 ou 3 degrés au dessous de 0°, en répandant une odeur pénétrante et nauséabonde, qui irrite le nez et les yeux. Il possède une saveur âcre, cause des inflammations, et agit comme poison.

CROTONATES. Les crotonates sont inodores.

Le crotonate de potasse cristallise en prismes rhomboïdaux, inaltérables à l'air, et difficilement solubles dans l'alcool de 0,85 de densité.

Le crotonate de baryte et très-soluble dans l'eau, et se dissout facilement dans l'alcool.

Celui de magnésie est très-peu soluble dans l'eau.

Le sulfate de protoxide de fer donne un précipité jaune isabelle, les sels de plomb, de cuivre et d'argent des précipités blancs, quand on verse dans leurs dissolutions du crotonate d'ammoniaque.

ACIDE HIRCIQUE.

CHEVREUL, *Recherches sur les corps gras*, p. 151.

3070. On saponifie 4 p. de suif de bouc avec 1 p. de potasse dissoute dans 4 p. d'eau. On décompose la dissolution étendue de ce savon par l'acide phosphorique, ou l'acide tartrique, et on opère absolument de la même manière que quand on veut se procurer le mélange de butyrate, de caproate et de caprate de baryte. Par ce moyen, on arrive à obtenir l'hirciate de baryte, que l'on décompose en le distillant avec des poids égaux d'acide sulfurique et d'eau. L'acide hircique nage ensuite, dans le récipient, à la surface du liquide, et n'a plus besoin que d'être distillé sur du chlorure de calcium.

Le nom d'acide hircique est dérivé du nom latin du bouc. Cet acide est liquide, même à 0°. Il est peu soluble dans l'eau, et très-soluble dans l'alcool. Il rougit le papier de tournesol. Son odeur est celle de l'acide acétique jointe à celle de bouc. Elle est encore plus prononcée dans l'hirciate d'ammoniaque.

HIRCIATES. Les hirciates sont à peine connus. M. Chevreul a conclu, d'un essai sur une très-petite quantité d'hirciate de baryte, qu'il y avait 8,13 p. d'oxigène dans l'oxide d'un hirciate neutre, pour 100 p. d'acide.

Hirciate de potasse. Ce sel est déliquescent.

Hirciate de baryte. Ce sel est assez peu soluble dans l'eau.

HIRCINE.

CHEVREUL, *Recherches sur les corps gras*, p. 195.

3071. Elle n'a point été obtenue en assez grande quantité pour être examinée d'une manière aussi détaillée que la phocénine et la butyrine. Elle est caractérisée par la propriété de donner de l'acide hircique quand on la saponifie.

Elle se trouve dans les graisses de bouc et de mouton ; c'est elle qui forme avec l'oléine la partie liquide du suif. Elle est beaucoup plus soluble dans l'alcool que l'oléine.

ACIDE PHOCÉNIQUE.

CHEVREUL, *Recherches sur les corps gras*, p. 99.

3072. On extrait cet acide du savon fait par la potasse et l'huile de dauphin ou de marsouin, ou mieux, par la partie de l'huile de dauphin qui reste dissoute à froid dans un poids tout au plus égal au sien d'alcool un peu étendu. On se procure d'abord le phocénate de baryte. On le décompose en employant pour 100 p. de sel 205 p. acide phosphorique dissous de 1,12 de densité, ou bien 33,4 p. acide sulfurique concentré, étendu de

2 fois autant d'eau. Presque tout l'acide phocénique se sépare du liquide; la petite quantité qui reste dissoute peut être obtenue, accompagnée de beaucoup d'eau, au moyen de la distillation.

M. Chevreul a trouvé l'acide phocénique dans le blanc de baleine, et dans les baies du *viburnum opulus*.

L'acide phocénique ressemble à une huile volatile. Il conserve sa liquidité à 9° au dessous de 0°. Il se volatilise assez promptement à l'air libre, quoique son point d'ébullition soit supérieur à 100°. Il ne distille, sans s'altérer, qu'autant qu'il est à l'abri du contact de l'air. Son odeur est très-forte, et a de l'analogie avec celle de l'acide acétique, du beurrefort, et de l'huile de dauphin ancienne. Il a une saveur brûlante avec un arrière-goût éthéré de pomme de reinette. Sa densité est de 0,932. L'eau à 30°, n'en dissout que 1/18 de son poids; l'alcool de 0,795 s'y mêle en toutes proportions. Sa dissolution aqueuse éprouve une décomposition en présence d'une petite quantité d'air, en acquérant l'odeur de cuir préparé avec l'huile de poisson. L'acide phosphorique sépare de cette dissolution la majeure partie de l'acide.

L'acide phocénique paraît formé, d'après l'analyse de M. Chevreul, de :

20 at. carbone	— 765,20	ou bien	66,02
15 at. hydrogène	— 93,80		8,10
3 at. oxigène	— 300,00		25,88
1 at. ac. phocéniq. anhyd.	— 1159,00		100,00

Et l'acide hydraté de :

1 at, acide anhydre	— 1159,00	ou bien	91,15
2 at. eau	— 112.48		8,85
1 at. acide hydraté	— 1271,48		100,00

PHOCÉNATES. Dans ces sels, l'acide est neutralisé par une

quantité d'acide qui renferme trois fois autant d'oxigène. Les phocénates sont inodores, même à 100°. Mais avec le concours de la chaleur, l'acide carbonique lui-même est capable de les décomposer, en dégageant l'odeur de l'acide phocénique. Quand on les chauffe au contact de l'air, ils donnent une matière d'odeur aromatique, qui se produit par la simple distillation de l'acide phocénique. Les phocénates donnent, à la distillation, une huile odorante insoluble dans la potasse, qui doit être de la phocénone ou quelque carbure d'hydrogène. Tous les phocénates neutres sont solubles dans l'eau.

Phocénate de potasse. On peut l'obtenir par l'acide phocénique et le carbonate de potasse. Il a une saveur piquante et douceâtre, et un arrière-goût alcalin. Il est fortement déliquescent. Sa dissolution perd aisément un peu d'acide, par l'évaporation. Le *phocénate de soude* est pareillement déliquescent.

Phocénate de baryte. Il cristallise en prismes transparens et brillans. Il a une faible réaction alcaline. Il s'effleurit à l'air en perdant 2,44 pour 100 d'eau. Il se dissout dans 2 fois son poids d'eau à 15°, et dans une fois seulement ce même poids, à 20°. Sa dissolution étendue se décompose peu à peu spontanément, répand l'odeur du vieux fromage, et dépose du carbonate de baryte et des flocons muqueux.

Phocénate de strontiane. Ce sel est déliquescent.

Phocénate de plomb. Le sel neutre est très-soluble dans l'eau, et passe avec facilité à l'état de sel tribasique par l'évaporation de sa dissolution. Ce sous-sel est très-peu soluble dans l'eau, et sa dissolution se trouble par l'acide carbonique de l'air.

PHOCÉNINE.

CHEVREUL, *Recherches sur les corps gras*, p. 190.

3073. La phocénine est très-fluide à 17°. Sa densité est de 0,954.

Elle exhale une légère odeur difficile à définir ; cependant on y reconnaît quelque chose d'éthéré mêlé à l'odeur de l'acide phocénique. Elle est neutre aux réactifs colorés.

L'alcool la dissout en grande quantité, quand il est bouillant. Quand on distille une solution alcoolique très-étendue, on obtient une phocénine qui rougit le tournesol, mais la quantité d'acide mis à nu est très-petite, ainsi qu'on peut s'en convaincre en traitant la phocénine par la magnésie.

100 parties de phocénine, traitées par la potasse, ont donné :

Acide phocénique sec.. . .	32,82	
Glycérine.	15,00	106,82
Acide oléique hydraté.. . .	59,00	

On obtient la phocénine, en traitant l'huile de marsouin, par l'alcool bouillant, de manière à la dissoudre. Par le refroidissement les graisses communes se déposent, et la phocénine se concentre dans l'alcool, où on la retrouve par l'évaporation. En la reprenant par l'alcool faible, on en sépare encore des matières grasses, sans parvenir toutefois à l'en débarrasser entièrement.

ACIDE SÉBIQUE.

Thénard, *Ann. de chim.*, tom. 39, p. 194.

3074. C'est sous ce nom que je désigne l'acide sébacique découvert par M. Thénard. Cet acide s'obtient en distillant quelques kilogrammes de suif, et traitant le produit par l'eau bouillante, qui s'empare de l'acide sébique. La liqueur aqueuse, refroidie et décantée, est traitée par l'acétate de plomb, qui produit, sur-le-champ, un précipité de sébate de plomb. Celui-ci étant lavé, séché et traité par l'acide sulfurique faible, se décompose. L'acide sébique devenu libre se dissout très-bien, si on fait bouillir la liqueur, et il cristallise par le refroidissement. Par de nouvelles cristallisations, on le débarrasse de l'acide sulfurique.

Cet acide est inodore, presque insipide; il rougit le

tournesol. Il cristallise en aiguilles incolores et nacrées. Il est fusible, volatil, beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid, très-soluble dans l'alcool. Quand on verse un acide puissant dans un sébate concentré, il s'y forme un précipité d'acide sébique.

Cet acide renferme

	C	765,20	65,69
	H^{16}	100,00	8,58
	O^3	300,00	25,73
Acide sébique sec		1265,20	100,00
	C	765,20	59,88
	H^{18}	112,50	8,82
	O^4	400,00	31,30
Acide sébique hydraté		1277,70	100,00

SÉBATES. Les sébates de potasse, de soude et d'ammoniaque sont solubles. Ceux de plomb, de mercure et d'argent ne le sont pas.

ACIDE VALÉRIQUE.

TROMMSDORF, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 54, p. 208.

3075. On extrait cet acide de la racine de valériane, en la soumettant à la distillation avec de l'eau. Il passe dans le récipient, de l'eau et une huile qui contiennent, l'une et l'autre, de l'acide valérique. On sature l'eau par le carbonate de potasse et on traite l'huile par une lessive de potasse caustique. On réunit les liqueurs aqueuses, on les concentre par l'évaporation, on y verse une quantité d'acide sulfurique capable de saturer l'alcali, et on distille le tout à siccité. On obtient dans le récipient une dissolution d'acide valérique dans l'eau, sur laquelle surnage le reste de cet acide à l'état d'hydrate huileux.

Trommsdorf a conseillé un autre procédé, qui consiste à distiller l'huile acide avec du carbonate de magnésie. L'huile passe neutre, et il reste du valérate de magnésie auquel on ajoute une quantité d'acide sulfurique proportionnelle à la magnésie ; l'acide valérique se sépare. Il

ne faut pas essayer de le distiller sur le chlorure de calcium, car il le décompose.

L'acide valérique hydraté bout à 132° et ne se fige pas à 21₀ au dessous de 0°. Sa densité est égale à 0,944. Il brûle avec une flamme blanche, et produit sur le papier des taches huileuses, qui disparaissent à une douce chaleur.

Il est oléagineux, incolore, soluble dans trente fois son poids d'eau, et en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. L'essence de térébenthine le dissout en petite quantité. Son odeur acide et piquante se communique aux diverses préparations faites avec la valériane. Il a une saveur acide, et produit une tache blanche sur la langue.

L'acide valérique renferme, d'après M. Essling,

20 at. carbone	=	765,20	59,3
20 at. hydrogène	=	125,00	9,7
4 at. oxigène	=	400,00	31,0
1 at. acide hydraté	=	1290,20	100,0
20 at. carbone	=	765,20	64,9
18 at. hydrogène	=	112,50	9,5
3 at. oxigène	=	300,00	25,6
1 at. acide anhydre	=	2177,70	100,0

Non seulement cet acide décompose les carbonates, mais il déplace l'acide benzoïque lui-même, de ses combinaisons.

VALÉRATES. Tous les valérates neutres connus, sont solubles dans l'eau. Ils possèdent une saveur sucrée d'un genre particulier.

Les valérates de potasse et de soude sont déliquescens. Leurs dissolutions fortement concentrées, à l'aide de la chaleur, se prennent en masses gélatineuses par le refroidissement.

Le valérate de baryte se dessèche sans cristalliser. Il n'est pas déliquescent.

Les valérates de chaux et de magnésie cristallisent en petites aiguilles.

Le valérate de plomb se dépose en cristaux lamelleux, quand sa dissolution est modérément concentrée par la chaleur. Plus concentrée, cette dissolution devient sirupeuse, et prend en se refroidissant la consistance de la térébenthine.

Le valérate de peroxide de mercure dissout un excès de base à l'ébullition, et dépose un sous-sel, en se refroidissant.

Le valérate d'argent, obtenu par double décomposition, se présente sous forme de flocons caséeux, qui, au bout de quelques jours, se changent en une masse cristalline. Il peut se dissoudre dans l'eau et se sépare de ce dissolvant en paillettes brillantes, quand on évapore doucement la dissolution.

Il est facile de voir que les valérates ont besoin d'être soumis à une étude plus approfondie. Quant à l'acide, en lui-même, on aura à vérifier si sa production ne résulte pas d'une simple oxidation de l'essence de valériane, qui aurait pour formule $C^{20} H^{20} O^{2}$, ce qui lui assignerait une composition semblable à celle de l'essence de térébenthine hydratée $C^{20} H^{16} + H^{4} O^{2}$, que MM. Blanchet et Sell ont analysée. Mais je dois ajouter que mon analyse ne s'accorde pas avec la leur. Quoi qu'il en soit, il n'en existerait pas moins une relation fort simple entre l'essence de valériane et l'essence de térébenthine, puisque la dernière pourrait produire la première, par une simple absorption d'eau.

La relation qui paraît exister entre les huiles essentielles et les acides gras volatils, montre que le nombre de ces derniers peut devenir fort considérable par la suite, et prouve que ces corps doivent être rapprochés de l'acide benzoïque, ainsi qu'on l'a dit plus haut; cet acide ayant des rapports avec l'huile d'amandes amères, qui sont analogues à ceux qu'on est en droit de supposer entre l'acide valérique et l'huile de valériane.

ACIDE STÉARIQUE.

Chevreul, *Recherches sur les corps gras*, pag. 21.
Braconnot, *Ann. de chim.*, tom. 93, pag. 250.

3076. Le nom de cet acide a été emprunté à un mot grec qui signifie *suif*, soit parce qu'il est le produit le plus abondant de la saponification de cette substance, soit parce qu'on peut le considérer comme l'un des corps qui contribuent le plus à la solidité des graisses. Il est insipide et inodore. Il fond à 70°, et cristallise, en se solidifiant, en aiguilles brillantes entrelacées. Il rougit, à l'aide de la chaleur, la teinture de tournesol. Il se dissout en toutes proportions dans l'alcool anhydre bouillant. Une dissolution très-concentrée, dépose des lames nacrées en se refroidissant légèrement, et se prend ensuite en masse à une température plus basse. Il se dissout dans son propre poids d'éther bouillant, et cristallise par le refroidissement.

Par une distillation opérée sous la pression de l'air, il est décomposé en très-petite quantité. Dans le vide, il se distille sans s'altérer. Il prend feu et brûle au contact de l'air, à la manière de la cire.

L'acide stéarique se dissout dans l'acide sulfurique concentré, avec lequel il forme une combinaison que l'eau précipite à l'état cristallisé. Les deux acides se décomposent mutuellement sous l'influence de la chaleur. L'acide nitrique est sans action sur l'acide stéarique à froid, et le dissout à chaud, en formant un acide nouveau.

L'acide stéarique est le moins fusible et le moins soluble, dans les divers véhicules, des trois acides que donnent le plus communément les graisses. De même, les sels qu'il forme sont moins fusibles, plus durs, et moins solubles que les margarates et les oléates correspondans.

Le meilleur moyen pour obtenir l'acide stéarique pur,

consiste à décomposer, par l'ébullition avec de l'eau et de l'acide hydrochlorique, le bistéarate de potasse dont nous allons bientôt indiquer la préparation. On le purifie de l'acide dont il reste imprégné, en le lavant avec de l'eau chaude, le dissolvant dans l'alcool bouillant, et faisant cristalliser; on peut aussi employer le stéarate neutre au lieu de bistéarate, et l'on verra bientôt que ces sels purs se font du premier coup en saponifiant la stéarine.

Cet acide renferme, d'après M. Chevreul:

140 at. carbone	—	5356,4 ou bien	80,02
134 at. hydrogène	=	837,6	12,51
5 at. oxigène	—	500,0	7,47
2 at. acide	—	6694,0	100,00

L'acide hydraté est formé de :

1 at. acide	—	3347,0 ou bien	96,7
2 at. eau	—	112,5	3,3
		3459,0	100,0

Non-seulement, l'acide est employé à l'état de savon, il l'est encore à l'état libre, ou mélangé seulement d'acide margarique. Il sert à faire des bougies qui ont la blancheur des plus belles cires, mais qui se rapprochent un peu des chandelles par leur aspect. On emploie les acides gras tantôt seuls, tantôt mélangés avec de la cire.

3077. STÉARATES. Dans les stéarates neutres, comme dans les phosphates, il y a dans l'acide 2 fois 1/2 autant d'oxigène que dans l'oxide.

Stéarate de potasse. Le stéarate neutre de potasse a une saveur légèrement alcaline. Il est inaltérable à l'air, et ne fond pas à 100°. 1 p. de ce sel se dissout dans 6 p. 2/3 d'alcool anhydre bouillant, et dans 10 p. d'alcool pesant spécifiquement 0,821, à la température de 66°. La dissolution se trouble à 55° et se prend en masse à 38°. A froid,

l'alcool n'en dissout que 0,00432 de son poids. L'eau tend à décomposer le stéarate de potasse, en lui enlevant une partie de sa base. Néanmoins, quand on met ce sel en présence de 40 à 50 fois son poids d'eau, il s'y dissout à l'aide de l'ébullition. En se refroidissant, la dissolution devient mucilagineuse par suite d'une décomposition, qui devient bien plus manifeste et plus complète, quand on ajoute à la dissolution bouillante 40 à 50 fois son poids d'eau froide. Il se dépose alors du bistéarate à l'état de paillettes cristallines. Le même effet se produit, quand on ajoute beaucoup d'eau à la dissolution alcoolique, ou quand on verse sur 1 p. de sel cristallisé, de 3,000 à 5,000 p. d'eau froide. Dans tous ces cas, l'eau ne retient que de la potasse avec des traces d'acide stéarique. Quand, au contraire, on fait bouillir l'éther avec du stéarate de potasse, 100 p. de ce liquide enlèvent à ce sel 0,16 de bistéarate, et la liqueur ne se trouble pas par le refroidissement.

Le stéarate de potasse est formé de :

1 at. acide stéarique	—	3347,00	ou bien 85,04
1 at. potasse	—	589,91	14,96
		3936,91	100,00

On l'obtient en mettant en digestion dans 40 p. d'eau, 2 p. d'acide stéarique, et 2 p. de potasse ; ou bien 1 p. de bistéarate de potasse et 1 p. d'alcali. Pendant le refroidissement de la dissolution, le sel neutre se sépare en grains, et il reste de la potasse dans la liqueur. On rassemble le sel, et on le dissout dans 15 à 20 fois son poids d'alcool de 0,821 bouillant. Il cristallise en paillettes brillantes pendant le refroidissement.

On peut encore obtenir le stéarate de potasse en traitant, par l'alcool, le savon de potasse. Pour former celui-ci on met dans une capsule 100 p. de suif de mouton (ou, à son défaut, de graisse de porc ou de bœuf), 100 p. d'eau et 25 p. de potasse caustique. On expose le tout à une chaleur

d'environ 100°, en ayant soin de remplacer l'eau qui s'évapore, et d'agiter de temps en temps. L'opération est terminée quand toute la graisse a disparu, et qu'on n'a plus qu'une dissolution homogène. On a alors un mélange de stéarate, d'oléate et de margarate de potasse. On le traite par l'alcool qui enlève ou retient le margarate et l'oléate. Mais les bisels sont plus aisés à séparer.

Bistéarate de potasse. Pour l'obtenir, on dissout 1 p. du savon dont nous venons de décrire la préparation, dans 6 p. d'eau, à l'aide de la chaleur, et on ajoute à la dissolution 50 à 60 p. d'eau froide. Il se dépose une substance nacrée, composée de bistéarate et de bimargarate de potasse. En y ajoutant ensuite de l'eau, on peut en obtenir encore une nouvelle quantité mêlée d'un peu de bioléate. On dissout ces cristaux dans 20 à 24 fois leur poids d'alcool de 0,82 à chaud, et pendant le refroidissement, il se dépose du bistéarate dépouillé de bioléate et, en grande partie, de bimargarate. On achève de le purifier par de nouvelles cristallisations dans l'alcool, et on reconnaît qu'il est pur, quand l'acide que l'on en extrait ne fond qu'à 70.

Le bistéarate de potasse forme des écailles à éclat argentin, inodores, douces au toucher, infusibles à 100°. L'eau froide ne l'altère pas; mais une grande quantité d'eau bouillante peut le décomposer, lui enlever de l'alcali et le laisser à l'état de quadristéarate. L'éther le transforme par l'ébullition, en un stéarate neutre qui reste pour résidu, et en acide stéarique, qui se dissout avec des traces de potasse. 100 p. d'alcool anhydre dissolvent à l'ébullition 27 p. de bistéarate de potasse, mais n'en retiennent que 0,36 à 24°. Une petite partie de ce sel est décomposée par l'alcool, qui dissout un peu d'acide stéarique avec le bistéarate. Le bistéarate de potasse dissous dans l'alcool anhydre, n'exerce aucune action sur les couleurs végétales. Une petite quantité d'eau per-

met à une réaction acide de se manifester. Une grande quantité de ce liquide décompose le sel, précipite du quadri-stéarate, et rend la liqueur alcaline; ce qui lui fait exercer ainsi une réaction inverse.

Le bistéarate de potasse est formé de :

2 at. acide stéarique	—	6694,00	ou bien	90,53
1 at. potasse	—	589,91		7,96
2 at. eau	—	112,50		1,51
1 at. bistéarate	—	7396,41		100,00

Quadristéarate de potasse. Ce sel se gonfle dans l'eau froide sans se dissoudre. Il entre en fusion dans l'eau bouillante.

Stéarate de soude. L'acide stéarique produit avec la soude à peu près les mêmes phénomènes qu'avec la potasse. L'alcool, qui a dissous 1/25 de stéarate neutre de soude, à l'aide de la chaleur, se prend par le refroidissement, en une masse gélatineuse, qui se transforme, peu à peu, en paillettes brillantes, translucides, dont la saveur est un peu alcaline. Il se dissout lentement, et en très-petite quantité dans l'eau froide. 100 p. d'alcool de 0,821 dissolvent 5 p. de stéarate de soude à l'ébullition, et seulement 0,2 à 10°. L'éther qui a bouilli avec ce sel se trouble par le refroidissement, et n'en a dissous cependant que 0,0015, dans lesquels il y a un excès d'acide.

Stéarate de baryte. Il se prépare par double décomposition, au moyen de dissolutions bouillantes. Il est pulvérulent, insoluble, inodore et fusible par l'action d'une température suffisamment élevée.

Il en est de même des stéarates de strontiane et de chaux.

Stéarate de plomb. Le bistéarate de plomb a la même composition que celui de potasse. Il fond vers 95 à 100°. L'alcool en dissout environ 1/60, dans lequel il y a un peu plus de deux proportions d'acide pour une de base.

L'éther lui enlève un peu d'acide. L'essence de térébenthine chaude, le dissout en toutes proportions.

Le stéarate neutre est, aussi, soluble en toutes proportions dans l'essence de térébenthine. Il est insoluble dans l'éther, et soluble dans 80 fois son poids d'alcool bouillant. Il entre en fusion vers 150°.

Le stéarate tribasique est fusible. On le prépare par double décomposition ; il ne peut être produit directement par voie sèche.

STÉARONE.

Bussy, *Journ. de pharm.*, t. 19, p. 643.

3078. L'acide stéarique distillé avec le quart de son poids de chaux vive, fournit un corps analogue à l'acétone. C'est la stéarone, qui est composée de

136 at.	carbone	5203,36	ou bien	84,73
134 at,	hydrogène	837,50		13,63
1 at.	oxigène	100,00		1,64
1 at.	stéarone	6140,86		100,00

La stéarone entre en fusion à 86°; elle est moins soluble dans l'alcool et dans l'éther que la margarone, dont il sera question plus loin. La stéarone et la margarone donnent une belle flamme, et n'entrent en fusion qu'à une température élevée, ce qui leur permettrait de remplacer utilement la cire et d'autres combustibles dans l'éclairage de luxe ; mais elles ont, comme les acides margarique et stéarique, l'inconvénient d'être un peu trop fluides, lorsqu'elles sont fondues.

STÉARINE.

CHEVREUL, *Recherches sur les corps gras.*
BRACONNOT, *Ann. de chim.*, t. 93, p. 337.
SAUSSURE, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 13, p. 337.
VOGEL, *Ann. de chim.*, t. 38, p. 154.
LECANU, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 55, p. 192.

3079. Si l'on traite à froid, par l'éther, une certaine quantité de suif de mouton, jusqu'à ce que la matière mise en expérience paraisse ne plus diminuer de volume, le résidu consiste essentiellement en stéarine. On l'obtient aussi en versant sur du suif de mouton préalablement fondu au bain-marie, cinq à six fois son volume d'éther, et laissant refroidir le mélange. On l'exprime fortement, et on obtient encore un résidu de stéarine solide, blanche, sans odeur et sans saveur.

Comprimée, elle est en petites lames brillantes comme la cétine ou comme l'acide stéarique. Fondue, elle est en masse, sans texture cristalline, et demi-transparente comme la cire, mais infiniment plus cassante, car on peut aisément la réduire en poudre. Son point de fusion est placé vers 45° C. Quand elle est chauffée plus fortement, elle entre en ébullition et fournit, sans se colorer sensiblement, un produit solide dont par la pression, ou la cristallisation dans l'alcool, on retire de l'acide stéarique.

L'alcool, même pur, ne la dissout qu'à chaud, et par le refroidissement, il la laisse déposer presque en totalité, sous forme de flocons blancs neigeux.

L'éther bouillant la dissout en très-grande proportion; mais à la température de 15° au dessous de zéro, l'éther refroidi n'en contient plus que 1/225 de son poids.

La potasse caustique, en dissolution concentrée, la dissout à chaud, en donnant naissance à un véritable savon, soluble, à froid, dans l'alcool et dans l'eau.

Si l'on décompose par l'acide hydrochlorique la dissolution aqueuse de ce savon, on obtient de l'acide stéarique pur qui se sépare de l'eau. Dans la liqueur acide provenant de la décomposition du savon, on retrouve une certaine quantité de glycérine. 100 de stéarine donnent 96,8 d'acide stéarique et 8 de glycérine.

La stéarine pure renferme :

C^{146}	—	5586,00	78,02
H^{140}	—	875,00	12,20
O^7	—	700,00	9,78
		7161,00	100,00

ce qui coïncide parfaitement avec la formule décomposée

$$C^{140} H^{134} O^5 + C^6 H^6 O^2,$$

dans laquelle on aurait un atome d'acide stéarique anhydre, combiné avec deux atomes de glycérine également anhydre.

La stéarine pure existe pour plus d'un quart, dans le suif de mouton ; elle existe aussi, quoique en moindre proportion, dans l'axonge, le suif de veau, le beurre, et, très-probablement, dans la plupart des autres graisses d'origine animale.

La graisse d'homme, que M. Chevreul signale comme étant de nature particulière, parce qu'elle ne produit pas d'acide stéarique, quand on la saponifie, contient elle-même une substance nacrée peu ou point soluble dans l'éther, qu'on peut croire analogue à la précédente. L'examen approfondi n'en a pas été fait.

GLYCÉRINE.

Schéele, *Opusc.*, t. 2, p. 179.
Frémy, *Ann. de chim.*, t. 63, p. 25.
Chevreul, *Recherches sur les corps gras*, p. 338.
Vogel, *Journal de pharm.*, t. 4, p. 255.

3080. C'est un des produits de la saponification de la

stéarine, ainsi que de la plupart des graisses ou des huiles. On le connaissait, autrefois, sous le nom de *principe doux des huiles*.

C'est un corps liquide, incolore, inodore, sirupeux, d'une saveur sucrée et tout-à-fait incristallisable. Sa densité est égale à 1,252 à 17° C. La glycérine absorbe l'humidité de l'air; elle se dissout dans l'eau, en toutes proportions. Projetée sur les charbons, elle s'enflamme. Soumise à la distillation, elle se décompose en grande partie.

L'acide nitrique la convertit en acide oxalique. L'acide sulfurique la change en sucre. Le ferment ne l'altère pas, et aucune dissolution métallique ne l'altère.

La glycérine se forme, ou se sépare, toutes les fois que l'on soumet une graisse ou une huile à l'action des bases. Les alcalis, l'oxide de zinc, l'oxide de plomb déterminent la réaction qui la met en liberté. On emploie de préférence, ce dernier oxide.

On met donc parties égales d'huile d'olives, et de litharge en poudre fine, dans une bassine avec de l'eau. On fait bouillir, en ajoutant de l'eau chaude à mesure qu'elle s'évapore. On remue, sans cesse, avec une spatule, afin de prévenir toute formation de produits pyrogénés.

Peu à peu, la litharge disparaît ainsi que l'huile, et l'on obtient une masse d'un blanc jaunâtre qui forme l'*emplâtre diapalme* des pharmaciens. On ajoute de l'eau chaude, et on décante la liqueur aqueuse.

On la filtre et on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, qui en précipite du sulfure de plomb.

On filtre de nouveau, et l'on fait évaporer la liqueur au bain-marie. Le résidu sirupeux est la glycérine, dont on achève au besoin la concentration dans le vide.

Telle qu'elle existe dans les graisses, la glycérine renferme :

6 at. carbone	229,56	ou bien	49,20
6 at, hydrogène	37,50		8,00
2 at. oxigène	200,00		42,80
	467,06		100,00

Mais telle qu'on l'obtient, elle contient en outre deux atomes d'eau, et sa formule devient ainsi $C^6 H^6 O^2 + H^2 O$, ou bien

6 at. carbone	229,56	ou bien	39,60
8 at. hydrogène	50,00		8,65
3 at. oxigène	300,00		51,75
	579,56		100,00

D'après cela, et en prenant la stéarine pour exemple, la théorie de la *saponification* s'établit facilement. On a, en effet,

$$\text{Stéarine} = C^{140} H^{134} O^5 + C^6 H^6 O^2$$

qui deviennent

$$\text{Acide stéarique} = C^{140} H^{134} O^5 + H^4 O^2$$
$$\text{Glycérine...} = C^6 H^6 O^2 + H^2 O,$$

C'est-à-dire, que sous l'influence prolongée de l'eau et d'une base, la graisse, ou l'huile, fixe de l'eau qui sert à hydrater la glycérine, tandis que l'acide ou les acides gras se changent en sels qu'on appelle des *savons*.

Bien entendu que si l'on isole les acides formés, ils prendront à leur tour l'eau nécessaire pour s'hydrater.

ACIDE MARGARIQUE.

Chevreul, *Recherches sur les corps gras*, pag. 59.

3081. L'acide margarique présente une extrême analogie avec l'acide stéarique. Il est un peu plus fusible, et n'exige que 60° pour entrer en fusion. Sous le rapport de la fusibilité et de la solubilité, l'acide margarique est inter-

médiaire entre l'acide stéarique et l'acide oléique, mais il se rapproche beaucoup plus du premier que du second. Son nom, dérivé d'un mot grec qui signifie *perle*, rappelle l'éclat nacré de cet acide et du bimargarate de potasse.

On l'obtient en décomposant, par l'acide hydrochlorique très-étendu et bouillant, le margarate neutre ou le bimargarate de potasse, ou le margarate de plomb. On le laisse ensuite figer, on le lave, on le fond dans de l'eau, et on le fait cristalliser dans l'alcool.

On peut l'obtenir, encore, en distillant de la graisse d'homme, soumettant le produit de la distillation à la presse dans du papier brouillard, et le dissolvant dans l'alcool.

Il est formé de :

70 at. carbone	— 2675,4	ou bien	79,053
65 at. hydrogène	— 405,6		12,010
3 at. oxigène	— 300,0		8,937
1 at. acide marg. anhydre	— 3381,0		100,000

1 at. acide anhydre	— 3381,0	ou bien	96,8
2 at. eau	— 112,5		3,2
1 at. acide hydraté	— 3493,5		100

M. Berzélius observe que, si l'acide analysé contenait un peu d'acide oléique, qui est moins riche en hydrogène que lui, il serait très-possible que la composition réelle de l'acide margarique fût la suivante :

70 at. carbone	— 2675,4	ou bien	78,38
67 at. hydrogène	— 418,1		12,59
3 at. oxigène	— 300,0		9,03
1 at. acide	— 3393,5		100,00

L'acide stéarique et l'acide margarique pourraient être

alors considérés comme deux oxides du même radical. M. Chevreul avait d'abord nommé *acide margareux*, l'acide qu'il a, plus tard, appelé stéarique, étant disposé en effet à les considérer comme deux degrés d'oxidation du même radical.

MARGARATES. Dans les margarates neutres, l'oxigène de la base est le tiers de celui de l'acide.

Margarates de potasse. On les forme d'une manière directe, ou bien on fait choix, pour les extraire, de savons riches en acide margarique, et dépourvus, autant que possible, d'acide stéarique. Ceux que l'on obtient, au moyen de la graisse d'homme et de la graisse d'oie, conviennent très-bien sous ce rapport, et ne contiennent que de l'acide margarique et de l'acide oléique. On peut aussi employer le savon d'huile d'olives. On se débarrasse de l'oléate de potasse, comme s'il s'agissait de préparer les stéarates de potasse. Comme les sels neutres sont plus difficiles à séparer que les sels acides, il vaut mieux, même pour préparer du margarate neutre, commencer par se procurer du bimargarate. S'il était accompagné de bistéarate, il faudrait rejeter les premiers produits de la cristallisation dans l'alcool. Ayant le bimargarate, on obtiendrait le sel neutre, en chauffant 2 p. du sel acide avec 20 p. d'eau, et 1 p. de potasse.

Le margarate neutre de potasse est plus mou que le stéarate, et cristallise de ses dissolutions dans l'alcool bouillant, en paillettes moins brillantes. Il forme avec dix fois son poids d'eau, une dissolution limpide à 70°, qui commence à se troubler vers 60°, et forme gelée à 15°. Une plus grande quantité d'eau le transforme en bimargarate. Le margarate de potasse absorbe, à la température de 12°, son propre poids d'eau, dans un air saturé d'humidité, sans devenir liquide. 100 p. d'alcool en peuvent tenir en dis-

solution 1,21 p. à froid et 10 p. à chaud. L'éther lui enlève à chaud quelque peu d'acide margarique.

100 p. d'alcool de 0,834 dissolvent 31,37 p. de bimargarate de potasse à 67°, et n'en retiennent que 1,31 à 20°. Une grande quantité d'eau, ajoutée à la dissolution chaude, transforme ce sel en un autre, qui renferme un plus grand excès d'acide.

Margatares de soude. Ils présentent la plus grande ressemblance avec les margarates de potasse. Le sel neutre se dissout dans 10 fois son poids d'eau à 80°, et la dissolution se prend à 54°, en une masse gélatineuse formée de sel neutre et d'un peu de sel acide.

Margarates de plomb. On en connaît un acide, un neutre, et un basique. Le sel neutre, produit par double décomposition, contient de l'eau combinée, et fond vers 75 ou 80°. Celui qu'on obtient par voie sèche fond vers 106 ou 112°. L'alcool bouillant, de 0,823, en dissout environ trois centièmes. Mais, pour le dissoudre avec facilité, il faut le tenir en suspension dans l'alcool, et éviter qu'il ne s'agglomère. L'éther bouillant, de 0,737, en dissout un centième de son poids.

Le margarate de plomb se sépare aisément de l'oléate, par l'action de l'éther froid qui ne dissout pas sensiblement le premier sel, et qui enlève le deuxième en entier, par une digestion suffisamment prolongée.

MARGARONE.

Bussy, *Journ. de pharm.*, t. 19, p. 635.

3082. L'acide margarique, mélangé avec le quart de son poids de chaux vive et distillé dans une cornue, en fractionnant les produits, fournit d'abord une petite quantité d'eau, puis une masse molle qui renferme la margarone. Les dernières portions de l'acide éprouvent une décomposition plus complète; car, sur la fin de l'opération, les produits passent colorés. Il reste dans la cornue de la chaux mêlée

de carbonate et d'une petite quantité de charbon, qui la colore en noir. 40 grammes d'acide margarique, traités de cette manière, donnent 28 grammes de produit solide légèrement jaunâtre. Soumis à la pression, tant qu'il tache les papiers, celui-ci donne 20 grammes de matière sèche, qu'on traite à plusieurs reprises par l'alcool bouillant. Après onze traitemens successifs, le point de fusion de la dernière portion dissoute, s'élève à 77°, et y reste stationnaire.

On doit préférer l'acide margarique obtenu par la distillation du suif, et purifié par pression et cristallisation dans l'alcool, à celui qu'on obtient par la saponification, parce qu'il ne renferme point d'acide stéarique, et qu'on le purifie facilement des produits liquides auxquels il se trouve uni.

On obtient des résultats semblables, en chauffant, dans une cornue, du margarate de chaux.

La matière obtenue dans ces diverses circonstances est d'un blanc pur, très-brillante et nacrée, quand on la retire de l'alcool où elle s'est précipitée. Elle fond à 77°, cristallise confusément par le refroidissement, et se rapproche alors, pour l'aspect, de l'acide margarique ou du blanc de baleine. Elle ne conduit pas l'électricité; elle s'électrise très-fortement par le frottement ou par la pression. Triturée dans un mortier d'agate, on la voit souvent s'élever sur les bords du mortier ou le long du pilon, et adhérer au corps dont on se sert pour la remuer. Si on la chauffe dans une cornue, elle entre en ébullition à une température assez élevée, passe à la distillation sans avoir éprouvé d'altération notable, et sans résidu. A une haute température, elle brûle avec une flamme très-éclairante et exempte de fumée. Il en est de même, lorsqu'on brûle une mèche de coton ou un papier qui en ont été imprégnés. Elle se dissout dans l'alcool à 36° bouillant, mais beaucoup moins abondam-

ment que l'acide margarique ; car l'alcool n'en prend que la cinquantième partie de son poids. La matière se divise d'abord en globules, qui gagnent la partie inférieure et qui se dissolvent par l'agitation. Par le refroidissement, la majeure partie de la matière se précipite. L'eau la précipite aussi de cette dissolution. L'alcool à 40° la dissout plus facilement, et en plus grande quantité ; la dissolution se prend en masse par le refroidissement. L'éther sulfurique en dissout, à chaud, plus d'un cinquième de son poids, dont la plus grande partie se précipite par le refroidissement. L'éther acétique la dissout en grande quantité, à chaud ; par le refroidissement, le liquide se prend en masse nacrée. Il en est de même de l'essence de térébenthine. Elle ne se mêle point au phosphore par la fusion, mais en dissout une certaine quantité. Elle se combine au camphre, en toute proportion.

Traitée par une dissolution de potasse concentrée et bouillante, elle n'éprouve pas d'altération. L'acide sulfurique la colore et la décompose avec dégagement d'acide sulfureux. Un gramme, chauffé avec 2 gr. d'acide sulfurique, dans un tube de verre, se colore d'abord en rouge, puis en brun, ensuite en noir foncé, et, au bout de quelques instans, la matière est transformée complément en une masse charbonneuse. Cette réaction est accompagnée d'un dégagement considérable d'acide sulfureux et de petites détonations. L'acide nitrique ne l'attaque que très-faiblement, et à chaud seulement. Exposée, dans un tube, à l'action d'un courant de chlore desséché, et sous l'influence d'une douce température, elle est transformée complétement en un produit incolore, transparent, liquide et visqueux à la température ordinaire.

Cette matière, à laquelle M. Bussy a donné le nom de margarone, présente quelque analogie avec la paraffine,

dont elle se rapproche aussi par sa composition ; mais elle en diffère essentiellement, parce qu'elle fond à 77°, et la paraffine à 36°, et parce que l'acide sulfurique la décompose complétement, tandis qu'il n'agit pas sur la paraffine.

La margarone renferme

68 at. carbone	2601,68 ou bien	83,37
67 at. hydrogène	418,75	13,42
1 at. oxigène	100,00	3,21
	3120,43	100,00

La margarone, dont la formule est C^{68} H^{67} O, peut être représentée, elle-même, par de l'hydrogène carboné plus de l'acide carbonique. En effet, C^{68} H^{67} O = CO + C^{67} H^{67}. Il était naturel de penser, d'après cela, qu'en traitant la margarone par des alcalis caustiques, à une haute température, on enleverait le demi-atome d'acide carbonique qu'elle peut former, et qu'on obtiendrait de la paraffine. C'est ce qui arrive effectivement, mais d'une manière incomplète ; sans doute, parce qu'il n'y a pas de combinaison entre la margarone et l'alcali à une basse température, et que lorsqu'on vient à chauffer le mélange, la volatilité de la margarone lui permet d'échapper en grande partie à l'action de la base. Néanmoins, lorsqu'on la distille avec la moitié de son poids de chaux caustique, on obtient, pour produit, une matière dont le point de fusion n'est plus qu'à 60° environ, et dont les caractères se rapprochent de ceux de la paraffine. Le résidu renferme une certaine quantité de carbonate de chaux. Il est probable qu'en multipliant ces traitemens d'une manière convenable, on parviendrait à convertir complétement la margarone en paraffine.

Ainsi, l'acide margarique pouvant être représenté par de l'acide carbonique, plus de l'hydrogène bicarboné, si l'on soustrait d'abord, au moyen de la distillation avec

la chaux, les deux tiers de l'acide carbonique qu'il peut produire, on le tranforme en margarone; et si l'on enlève ensuite le dernier tiers, on le convertit en paraffine.

MARGARINE.

Lecanu, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 55, p. 204.

3083. C'est probablement la matière solide qui accompagne la stéarine impure, et qui constitue la partie soluble dans l'éther.

Elle existe dans le suif de mouton, dans l'axonge, et dans quelques autres graisses animales. On peut l'obtenir, en abandonnant à une évaporation spontanée, les liqueurs éthérées provenant du traitement du suif de mouton, dans la préparation de la stéarine. Quand les liqueurs ont laissé déposer une partie de la matière solide qu'elles contiennent, on recueille les flocons sur un linge, on les exprime fortement, et on les expose à la chaleur prolongée du bain-marie.

Cette matière est beaucoup plus fusible que la stéarine pure, précédemment décrite. Elle entre en fusion vers 47°.

Elle se comporte avec l'alcool, soit à chaud, soit à froid, à peu de chose près, de la même manière que la stéarine; mais l'éther froid la dissout en bien plus grande proportion. Ainsi, un mélange de 2 grammes de cette matière et de 5 grammes d'éther, forment une dissolution complète à + 18°. Si le mélange est fait dans les proportions de 10 parties d'éther contre 2 de matière, la dissolution est complète à + 16°, et ne se trouble qu'à + 12°.

La potasse caustique la transforme, d'une part, en glycérine, et d'autre part, en une masse acide, en grande partie formée d'un acide fusible à 66°.

De nouvelles expériences sont nécessaires pour faire connaître la composition élémentaire de cette matière,

et pour rendre parfaitement compte de la nature de l'acide qu'elle forme au contact des alcalis.

ACIDE OLÉIQUE.

Chevreul, *Recherches sur les corps gras*, pag. 75.
Braconnot, *Ann. de chim.*, tom. 93, pag, 250.

3084. On prépare l'acide oléique en décomposant, par l'acide hydrochlorique étendu d'eau, ou par une dissolution d'acide tartrique, l'oléate de plomb ou l'oléate de potasse, que nous apprendrons à préparer. L'acide oléique se sépare de la liqueur acide, avec l'aspect d'une huile, qu'on enlève et qu'on agite avec de l'eau chaude. Il contient souvent un peu d'acide margarique dont on le dépouille, en le soumettant à un froid gradué ; quand l'acide margarique a formé des cristaux, on les sépare en le filtrant au travers du papier. On réitère cette opération, jusqu'à ce que l'acide ne fournisse plus de cristaux, même à 0°. S'il est coloré en jaune, on lui enlève la matière colorante, en le dissolvant dans l'alcool et le précipitant par l'eau.

L'acide oléique pur est une huile incolore, d'une odeur et d'une saveur un peu rances. Sa densité est de 0,898 à 18°. A quelques degrés au dessous de 0°, il se prend en une masse blanche formée d'aiguilles. Il ne se dissout pas sensiblement dans l'eau, et se mêle en toutes proportions avec l'alcool de 0,822. Il rougit la teinture de tournesol, s'unit facilement aux acides margarique et stéarique, et se comporte comme eux à la distillation.

D'après M. Chevreul, il doit être considéré comme étant composé de :

140 at. carbone	—	5350,8	ou bien 81,09	100,00
120 at. hydrogène	—	748,8	11,34	
5 at. oxigène	—	500,0	7,57	
2 at. ac. oléiq. anhyd,	—	6599,6	96,7	
4 at. eau	—	225,0	3,3	
2 at. ac. oléiq. hydraté	—	6824,6	100,0	

OLÉATES. Dans ces sels, comme dans les stéarates, l'oxigène de l'acide est à celui de la base : : 5 : 2, quand le sel est neutre. Ils diffèrent beaucoup par leurs caractères extérieurs des stéarates et des margarates. Ils sont, en général, dépourvus de la propriété de cristalliser, et ceux qui ne sont pas tout-à-fait insolubles sont mucilagineux avant la dessiccation. Ils sont généralement très-fusibles.

Oléate de potasse. Quand on ne prépare pas directement l'oléate de potasse, on l'extrait d'un savon de potasse très-riche en acide oléique, tel que celui d'huile de lin ou celui d'huile de chenevis, qui ne contiennent que quelques centièmes de margarate, mêlés à l'oléate.

On traite ce savon, bien desséché, par l'alcool anhydre et froid, qui ne dissout que l'oléate, ou peu s'en faut. On évapore la dissolution, on reprend le résidu par la plus petite quantité possible d'alcool anhydre froid, afin de séparer encore un peu de margarate. L'oléate est alors à peu près pur. En évaporant lentement la dissolution alcoolique, on obtient quelquefois ce sel cristallisé.

On peut s'y prendre autrement encore, pour préparer l'oléate de potasse. On dissout le savon dans l'eau chaude, on y ajoute une grande quantité d'eau; on sépare par le filtre le bimargarate, qui se dépose accompagné de bistéarate, s'il y a de l'acide stéarique dans le savon. On rapproche la liqueur et on sature par l'acide hydrochlorique, la potasse devenue libre; on étend de beaucoup d'eau, on filtre, et on réitère ce traitement, tant qu'il se dépose une matière nacrée par l'addition d'une grande quantité d'eau. Pour obtenir l'oléate de potasse qui reste, on évapore la dissolution, et on y ajoute du chlorure de potassium, qui sépare l'oléate de l'eau. On le laisse égoutter sur du papier, on l'exprime, et on le dissout dans l'alcool anhydre pour le purifier.

L'oléate de potasse a une saveur amère, et en même temps alcaline. Mêlé avec deux fois son poids d'eau, il se

gonfle, et forme une gelée transparente. En doublant cette quantité d'eau, on obtient une liqueur sirupeuse et filante. Une plus grande quantité ne le trouble pas; mais il paraît qu'après un espace de temps assez long, il dépose un suroléate mucilagineux. La potasse caustique, ou un sel soluble, incapable de décomposer l'oléate de potasse, sépare ce composé de l'eau qui le tient en dissolution. A l'air humide, il se gonfle lentement, en absorbant cinq parties d'eau, pour trois de sel. A 50°, l'alcool dissout son poids d'oléate de potasse, et devient solide en se refroidissant. L'alcool chargé de la moitié de son poids de ce sel, se trouble à 12°, et retient 46,4 p. du sel sur 100 du liquide. L'éther en dissout 3,43 p. 100 à l'ébullition, et ne se trouble pas par le refroidissement.

Le bioléate de potasse forme une masse gélatineuse, qui peut être mêlée avec quinze fois son poids d'eau, sans être dissoute ni décomposée. Il se dissout dans l'alcool, à chaud et à froid. La dissolution rougit la teinture de tournesol; mais la liqueur rougie repasse au bleu par l'addition d'une quantité d'eau suffisante, quoiqu'il ne se forme pas de précipité visible.

Oléate de soude. Il a peu d'odeur, et une saveur légèrement alcaline. L'eau froide en dissout 1/10 de son poids. Une plus grande quantité d'eau ne précipite pas de suroléate, au moins dans un court espace de temps.

Oléate de baryte. Il est insipide et insoluble dans l'eau. L'alcool bouillant en dissout une petite quantité. Il se dissout dans l'acide oléique.

Oléate de magnésie. Il forme des grains blancs demi-translucides, qui se ramollissent entre les doigts.

Oléate de cuivre. Ce sel est vert. La chaleur du soleil suffit pour le liquéfier.

Oléates de plomb. Le sel acide est liquide à 25° et forme, au dessous de cette température, une masse gluante. L'alcool en dissout un peu à l'ébullition, et dépose du sel neutre

en se refroidissant. L'essence de térébenthine et l'huile de pétrole le dissolvent, ainsi que l'oléate neutre.

L'oléate neutre de plomb retient de l'eau, quand on le prépare par voie humide. Il fond entre 62 et 67°. L'alcool et l'éther le dissolvent lentement à froid, et rapidement à chaud, sans altérer sa neutralité.

OLÉONE.

BUSSY, *Journ. de pharm.*, t. 19, p. 644.

3085. Lorsqu'on traite l'acide oléique par la chaux, comme les deux précédens, on obtient aussi du carbonate de chaux pour résidu; mais, le produit distillé consiste en une matière liquide, même dès le commencement de l'opération. Il ne laisse déposer que des traces de substance solide. Cette matière n'est point acide; elle n'est pas saponifiable, et paraît être à l'acide oléique ce que sont aux deux acides précédens la margarone et la stéarone. La difficulté d'obtenir de l'acide oléique pur, et d'isoler complétement l'oléone des autres produits liquides que peut donner la distillation, n'ont pas permis, jusqu'ici, de fixer par l'expérience sa composition et ses rapports avec l'acide dont elle provient. Mais on est autorisé, par l'analogie, à la considérer comme de l'acide oléique moins de l'acide carbonique; et, si l'on admet pour la composition de l'acide oléique la formule $C^{140}\ H^{120}\ O^5$, celle de l'oléone serait $C^{136}\ H^{120}\ O = C^{140}\ H^{120}\ O^5 - C^4O^4$.

ÉLAÏDINE.

F. BOUDET, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 50, p. 391.

3086. Dans ces dernières années, M. Poutet, pharmacien à Marseille, cherchant un moyen propre à distinguer les huiles d'olives et de graines, trouva que le nitrate de mercure jouit de la propriété de solidifier l'huile d'olives bien plus promptement que les huiles de graine. La méthode

d'essai des huiles, qui repose sur cette propriété, sera décrite plus tard. Pour le moment, nous allons faire connaître la nature des corps qui se produisent dans cette réaction. D'après M. Félix Boudet, le nitrate de mercure agit en raison de l'acide nitreux qu'il renferme, ce qui lui a permis de substituer l'acide nitreux, lui-même, au nitrate de mercure, dans la préparation de ces nouveaux corps, dont il a le premier reconnu la nature.

Quand on met de l'huile d'olives dans une fiole, et qu'on y ajoute trois centièmes de son poids d'acide nitreux mêlé avec neuf centièmes d'acide nitrique à 38°, et qu'on agite le mélange, de temps en temps, l'huile est tellement solidifiée, au bout de 70 minutes, qu'elle reste immobile dans le flacon, quand on le renverse. En diminuant la dose d'acide, il faut plus de temps pour produire cet effet. Mais 1/200 d'acide nitreux suffit, pour le déterminer, en sept ou huit heures.

Les huiles de lin, de chenevis, de noix, de pavots, de faîne, ne sont point solidifiées par un cinquantième d'acide nitreux mêlé de trois cinquantièmes d'acide nitrique. Les huiles d'olives, d'amandes amères, d'amandes douces, de noisettes, de noix d'acajou, se solidifient plus ou moins rapidement, et forment le même produit, c'est-à-dire, un corps gras d'une nouvelle espèce, que M. Félix Boudet désigne sous le nom d'*élaïdine*.

L'huile de ricin se solidifie également, mais elle donne un produit distinct, qui sera étudié plus loin.

L'huile de colza n'a pas été étudiée.

Ces huiles solides sont blanches ou jaunâtres, suivant qu'on a fait usage d'acide hyponitrique, ou de nitrate de mercure. Dans les deux cas, leur odeur est celle de la pommade citrine; et, au bout de quelques jours, leur surface présente une sorte d'efflorescence d'une blancheur parfaite, et beaucoup plus légère que la masse. L'alcool, à 36°, les dissout en très-petite quantité, mais leur enlève

facilement la matière jaune qui les colore. Elles n'altèrent pas le papier bleu de tournesol, lorsqu'elles se sont formées sous l'influence de l'acide hyponitrique ; mais, lorsqu'elles résultent de l'action du nitrate de mercure, elles sont légèrement acides, et présentent quelques particularités dues aux composés, qui accompagnent l'acide hyponitrique dans ce dernier réactif.

Toutes ces propriétés sont communes aux quatre espèces que nous avons citées. Quant à celles qui vont être décrites, elles n'ont été constatées que dans l'huile d'olives. Cependant, par analogie, on peut les attribuer également aux huiles d'amandes douces, de noisettes et de noix d'acajou.

L'huile d'olives, solidifiée par le nitrate de mercure, réduit le mercure ; et, au bout de quelque temps, sa couleur, qui d'abord était jaune, devient grisâtre.

L'huile d'olives solidifiée, chauffée avec de l'alcool ; perd sa couleur jaune et devient blanche comme l'axonge. Comprimée dans du papier non collé, celui-ci enlève une très-petite portion de matière huileuse, et laisse l'élaïdine.

3087. L'élaïdine pure n'est colorée ni par la potasse, ni par l'ammoniaque, ni par l'hydro-sulfate d'ammoniaque, ce qui prouve que la couleur développée par ces réactifs dans l'élaïdine jaune, n'appartient pas à la matière grasse elle-même, mais à la matière jaune qui l'accompagne, et dont l'alcool la dépouille. Elle se fond à 36° cent., et se dissout en toute proportion dans l'éther sulfurique. Mais il n'en est pas de même de l'alcool à 0,897 de densité bouillant ; car il n'en faut pas moins de 200 parties pour dissoudre une partie d'élaïdine. Par le refroidissement, la dissolution se trouble, sans cristalliser.

Si l'on traite, à chaud, quatre parties d'élaïdine, par une partie de potasse ou de soude caustique, et deux parties d'eau, la saponification s'opère avec facilité, sans présenter aucun phénomène digne de remarque. Il se forme de

la glycérine, et une matière grasse acide, qui s'unit à la potasse ou à la soude.

Le savon ainsi obtenu est soluble dans l'eau, surtout à chaud ; mais, pour peu que sa dissolution soit concentrée, elle se prend en masse transparente par le refroidissement. D'ailleurs, cette dissolution aqueuse mousse par l'agitation ; et, si l'on y ajoute une quantité suffisante de sel marin, le savon, en partie décomposé, se sépare du liquide et se réunit à sa surface.

L'acide hydrochlorique le décompose facilement à chaud, et met en liberté une matière grasse acide, qui se présente d'abord sous forme d'une huile fluide ; mais qui se congèle par le refroidissement en une masse solide et cristalline.

Cet acide, qui diffère de tous les acides gras connus, a reçu le nom d'acide *élaïdique*. Il se forme également dans la saponification de l'élaïdine des huiles d'olives, d'amandes douces, de noisettes et de noix d'acajou.

Ainsi que l'élaïdine elle-même, l'acide élaïdique ne s'obtient pas immédiatement avec son point de fusion caractéristique, lorsqu'il n'est point préparé avec de l'élaïdine pure. Il fond ordinairement à 5 ou 6° trop bas, mais la quantité de matière huileuse que cette différence y suppose est si faible, qu'on peut la négliger.

L'élaïdine, chauffée rapidement dans une cornue de verre, entre bientôt en ébullition. Une odeur vive et pénétrante se fait sentir ; il se dégage des gaz, et on recueille, dans le récipient, un produit liquide qui forme, à peu près, la moitié du volume de l'élaïdine employée, et qui par le refroidissement, se prend en masse de consistance butyreuse.

Ce produit contient de l'eau, de l'acide acétique, une huile volatile odorante, un liquide huileux empyreumatique, et se caractérise, surtout, par l'acide élaïdique qu'il renferme.

On sépare cet acide des autres substances qui l'accompagnent, à l'aide de lavages à l'eau chaude, de la pression entre des feuilles de papier joseph, de dissolutions, et de cristallisations successives dans l'alcool. Amené ainsi à l'état de pureté, il présente les mêmes propriétés que l'acide élaïdique obtenu par l'action des alcalis sur l'élaïdine.

Les derniers produits de la distillation sont assez analogues au premier. Ils s'en distinguent essentiellement, cependant, en ce qu'ils offrent une couleur brune plus foncée, et ne contiennent plus sensiblement d'acide élaïdique, tandis que l'on y trouve, au contraire, un autre acide, cristallisable en petites aiguilles solubles dans l'eau, dont l'acétate de plomb le précipite en blanc, et doué de tous les caractères de l'acide sébique. Enfin, on trouve au fond de la cornue un léger résidu charbonneux.

ACIDE ÉLAÏDIQUE.

F. Boudet, *Ann. de chim, et de phys.*, t. 50, p. 406.

3088. L'acide élaïdique fond à 44°; quand il a été fondu, il se mêle en toutes proportions avec l'éther et l'alcool. Il cristallise de sa dissolution dans ce dernier véhicule, en paillettes plus brillantes que tous les acides gras précédens.

Il passe à la distillation sans que la majeure partie soit altérée. Les carbonates alcalins sont complétement décomposés par cet acide.

D'après les expériences de M. Boudet, 100 p. d'acide élaïdique anhydre seraient combinées dans l'acide hydraté avec 2,73 p. d'eau, qui contiennent 2,338 p. d'oxigène, et dans les sels neutres avec une quantité d'oxide renfermant 2,935 d'oxigène.

ELAÏDATES. M. Boudet obtient les élaïdates neutres de potasse et de soude, en faisant chauffer l'acide élaïdique avec une dissolution de carbonate de ces bases en excès,

évaporant à siccité, et traitant le résidu par l'alcool chaud qui ne dissout que l'élaïdate. Avec les dissolutions des élaïdates de potasse et de soude dans l'eau, on obtient les autres élaïdates par double décomposition.

Elaïdate de soude. Il cristallise dans l'alcool, en paillettes plus légères et plus brillantes encore que l'acide. Il se sépare de sa dissolution aqueuse, faite à chaud, en aiguilles argentées, par une évaporation ménagée. Quand on étend la dissolution d'une quantité d'eau très-grande, elle se trouble, devient alcaline, et dépose des paillettes cristallines de biélaïdate.

L'élaïdate de potasse cristallise en aiguilles légères et brillantes. Il doit présenter les mêmes réactions que celui de soude.

L'élaïdate de magnésie ne paraît pas soluble dans l'eau, et se dissout un peu dans l'alcool.

L'élaïdate de plomb est un peu plus soluble dans l'alcool. Il est de même insoluble dans l'eau.

L'élaïdate de mercure est un peu soluble dans l'éther.

ACIDE MARGARITIQUE.

BUSSY et LECANU, *Journ. de pharm.*, t. 13, p. 57.

3089. Les produits que l'on vient de décrire appartiennent à la plus grande partie des huiles ou graisses connues. Il en est d'autres d'un moindre intérêt, qui se forment, quand on traite par des procédés analogues l'huile de ricin, qui par ce genre de réactions, tout comme par ses propriétés, se classe à part, dans la grande famille des corps gras. Nous allons décrire la méthode employée pour préparer les divers acides qui proviennent de l'huile de ricin.

On saponifie 8 p. d'huile de ricin par 2 p. d'hydrate de potasse dissoutes dans 4 p. eau. En chauffant ce mélange, on l'amène, en quelques minutes, à l'état d'une masse visqueuse et transparente, complétement soluble

dans l'eau. Ce savon possède une saveur extrêmement amère, qui provient, peut-être, de son mélange avec une résine très-acre, que M. Soubeiran a obtenue. Il précipite par le chlorure de calcium la dissolution du savon de potasse, et dissout le savon de chaux dans l'alcool bouillant. En laissant refroidir la liqueur, elle dépose une partie de ce savon, et en l'évaporant à siccité après avoir filtré, et traitant, enfin, le résidu par l'éther, celui-ci ne dissout que la résine. Dans ce savon, MM. Bussy et Lecanu ont trouvé trois acides gras différens, que l'on obtient mélangés en saturant la base par l'acide hydrochlorique; on les obtiendrait évidemment plus purs en se servant du savon calcaire, dépouillé de résine, au lieu de savon de potasse.

Le mélange de ces trois acides forme une huile jaune rougeâtre qui, à la température de 18 ou 15°, dépose une matière solide en très-petite quantité : c'est l'acide margaritique. On l'exprime entre des doubles de papier; on le dissout dans l'alcool bouillant, et il cristallise par le refroidissement en écailles nacrées.

L'acide margaritique entre en fusion, un peu au dessus de 130°, et se décompose partiellement à la distillation.

Les combinaisons de l'acide margaritique avec les bases, ressemblent beaucoup aux sels des acides précédens. Le margaritate de magnésie est insoluble dans l'alcool ?

MM. Bussy et Lecanu ont trouvé dans l'acide margaritique hydraté, 70,5 carbone, 10,91 hydrogène, et 18,59 oxigène.

ACIDE RICINIQUE.

Bussy et Lecanu, *Journ. de pharm.*, t. 13, p. 57.

3090. L'acide ricinique fond à 22°, et distille à une température peu supérieure. Il est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther; ses dissolutions rougissent fortement la teinture de tournesol. A 12°, une partie

d'alcool en dissout trois d'acide ricinique. La liqueur est troublée par l'eau; mais elle s'éclaircit à la température de l'ébullition, à moins que la quantité d'eau ajoutée ne soit très-considérable.

Pour l'obtenir, on distille la matière huileuse qui reste après la séparation des cristaux d'acide stéaroricinique, jusqu'à ce que le tiers du liquide soit passé. Le produit distillé consiste, principalement, en acide ricinique; mais il est encore mêlé d'acide élaïodique, dont on le débarrasse en le comprimant entre des doubles de papier brouillard. Le premier reste sous la forme d'une masse nacrée.

L'acide ricinique hydraté est composé de 73,59 carbone, 9,86 hydrogène, et 16,58 oxigène.

RICINATES. Les ricinates de potasse, de soude et d'ammoniaque, sont solubles dans l'eau et dans l'alcool. Leur dissolution aqueuse produit des précipités caséiformes, avec les chlorures de calcium et de magnésium.

Le ricinate de magnésie est soluble dans l'alcool, qui l'abandonne en aiguilles nacrées. Il peut s'y dissoudre même avec un excès de base, et la dissolution exerce alors sur les couleurs végétales une réaction alcaline.

Les ricinates de plomb neutre et basique, se dissolvent également dans l'alcool.

ACIDE ÉLAÏODIQUE.

3091. MM. Bussy et Lecanu obtiennent cet acide en faisant bouillir avec de l'alcool, les papiers brouillards employés dans la préparation de l'acide ricinique. L'acide élaïodique reste, après l'évaporation de l'alcool, sous forme d'une huile jaune, d'une faible odeur et d'une saveur âcre. Il ne se congèle qu'à un froid de plusieurs degrés au-dessous de 0°. Il est insoluble dans l'eau, et se mêle en toutes proportions avec l'alcool.

L'acide élaïodique forme, avec la magnésie et l'oxide de plomb, des sels solubles dans l'alcool ; propriété que ses autres sels paraissent partager.

Il n'a pas été analysé.

PALMINE.

3092. L'huile de ricin diffère à tant d'égards des huiles grasses communes, qu'on ne saurait la confondre avec elles. Sa distillation offre, par exemple, quelques phénomènes dignes d'être signalés. Elle marche, comme à l'ordinaire, tant que le tiers de l'huile n'est pas passé, et donne ainsi quelques gaz, et un produit liquide renfermant une huile volatile, de l'acide acétique, de l'acide ricinique, de l'acide élaïodique; mais point d'acide margaritique. Dès que le tiers de l'huile est passé, le résidu se boursoufle tout à coup, remplit la cornue et arrive même dans le récipient, sous forme d'une matière jaune, spongieuse et élastique. On devait, d'après cela, s'attendre à rencontrer dans cette huile des effets particuliers de la part de l'acide hyponitrique, et c'est ce qui a eu lieu.

Lorsqu'on fait agir sur l'huile de ricin le nitrate acide de mercure, ou l'acide hyponitrique, dans les proportions indiquées pour l'huile d'olives, elle se transforme en une masse solide, d'une apparence analogue à celle de la cire. La solidification de l'huile de ricin est huit fois plus lente que celle de l'huile d'olives.

Après l'addition du réactif, l'huile de ricin se colore en jaune doré, reste liquide pendant plusieurs heures, et même pendant plusieurs jours, suivant la proportion de l'acide hyponitrique; enfin, elle s'opalise et s'épaissit graduellement, jusqu'à ce qu'elle soit transformée en une masse jaune translucide, cireuse et striée, qui consiste essentiellement en *palmine*. Cette solidification s'opère en sept heures, en vingt heures, ou en soixante heures et même davantage, suivant qu'on a employé 1/20, 1/86,

1/200, ou une proportion encore plus faible d'acide hyponitrique.

Si la proportion d'acide est plus forte et s'élève, par exemple, au tiers ou à la moitié du poids de l'huile, le mélange est accompagné d'un grand dégagement de chaleur, la température s'élève à 50 ou 60°, une vive effervescence se manifeste, l'huile perd sa transparence, devient et reste visqueuse.

La palmine est colorée en jaune, quand elle a été préparée avec de l'acide hyponitrique, mais lorsqu'elle est pure, elle est tout-à-fait blanche. Elle présente alors une cassure cireuse, et la température de son point de fusion s'éleve jusqu'à 66°. Quelquefois, la palmine devient, au bout de plusieurs mois, dure et cassante comme du verre, et présente une apparence tout-à-fait résineuse. Elle répand une odeur qui rappelle celle de l'huile volatile qu'on rencontre parmi les produits de la distillation de l'huile de ricin. Cette odeur devient plus sensible, lorsqu'on fait bouillir la palmine avec de l'eau, et on peut même, en opérant dans une cornue, recueillir une eau distillée aromatique, mais pas trace d'huile essentielle. Elle est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. A la température de 30°, 100 parties d'alcool à 36° dissolvent 50 parties de palmine; elle est beaucoup plus soluble dans l'alcool bouillant, et, par le refroidissement, elle s'en dépose sous forme de petits grains opalins, qui ne présentent aucune apparence cristalline. Enfin, lorsqu'elle est en fusion, l'éther la dissout en toutes proportions.

Si l'on traite la palmine par une dissolution de potasse concentrée et bouillante, elle répand fortement l'odeur d'huile volatile qui la caractérise, et se saponifie avec facilité, plus lentement, toutefois, que l'huile de ricin elle-même. Il se forme de la glycérine et un composé particulier analogue aux savons ordinaires, et soluble dans l'alcool

et dans l'eau. Sa dissolution aqueuse mousse par l'agitation, et, lorsqu'on y ajoute une quantité convenable de sel marin, le savon, en partie décomposé, se rassemble tout entier à la surface du liquide, de telle sorte que celui-ci n'est plus troublé par l'acide hydrochlorique.

Si, après avoir fait dissoudre ce savon à chaud, dans une grande quantité d'eau, on y verse un excès d'acide hydrochlorique, il se décompose et fournit une matière grasse acide, qui se prend en masse cristalline par le refroidissement. C'est l'*acide palmique*.

Quand on chauffe la palmine dans une cornue de verre, elle fond bientôt, augmente de volume et entre en ébullition; il se dégage des gaz, de la vapeur d'eau, et une huile brunâtre, liquide à la température ordinaire, exhalant une forte odeur d'huile volatile, et représentant à peu près la moitié de l'huile employée. Arrivée à ce point, la distillation s'arrête, le résidu non distillé se boursoufle, tout à coup, sans qu'il soit possible de s'y opposer, et remplit toute la capacité et le col de la cornue. Cette matière, d'apparence résineuse, offre la plus grande analogie avec celle qui se produit à la même époque, et de la même manière, pendant la distillation de l'huile de ricin; seulement, au lieu de présenter la belle couleur jaune dorée qui appartient à cette dernière, elle est d'un brun rouge foncé.

Le produit de la distillation est liquide à la température ordinaire, et forme environ la moitié du poids de la palmine employée. Distillé de nouveau avec de l'eau, il fournit, à peu près, le tiers de son poids d'huile volatile odorante, et laisse, pour résidu, une huile fixe, très-acide, soluble en toute proportion dans l'alcool, soluble dans l'eau de potasse faible, et liquide à la température de zéro.

Cette huile étant triturée à froid avec un dixième de son poids de magnésie calcinée, la combinaison s'effectue rapidement; il se dégage de la chaleur, la masse s'épais-

sit et devient dure, fragile et transparente. Cette combinaison magnésienne se dissout facilement dans l'alcool, à l'aide duquel, on la partage en deux parties, dont l'une est plus soluble que l'autre.

La partie la moins soluble, décomposée par l'acide sulfurique affaibli, fournit une matière huileuse qui est encore liquide à la température de zéro; elle se coagule légèrement et présente un peu de matière solide, mais en si faible quantité, qu'à peine forme-t-elle une fraction appréciable du poids de la palmine dont elle est le produit.

Ainsi, bien que sous l'influence des alcalis, la palmine se transforme, immédiatement, en acide palmique fusible à 50°, bien que cet acide lui-même distille en grande partie sans altération, il paraît certain que par la distillation, la palmine ne donne pas d'acide palmique. Une étude plus approfondie de l'acide formé par la distillation de la palmine serait nécessaire. Il est possible qu'il soit identique avec l'acide élaïodique.

ACIDE PALMIQUE.

3093. On prépare l'acide palmique au moyen de la palmine, de la même manière que l'acide élaïdique au moyen de l'élaïdine. Il est beaucoup plus difficile de l'obtenir cristallisé, et souvent sa dissolution alcoolique se sépare en une liqueur huileuse qui vient surnager et qui se fige, tandis que la dissolution placée au dessous donne des cristaux plus ou moins réguliers.

Il forme des aiguilles soyeuses, entre en fusion à 50°, et à cette température, il se mêle à l'alcool et à l'éther, en toutes proportions. Il passe en partie sans se décomposer à la distillation, et la portion qui se décompose donne une matière huileuse empyreumatique, laisse un résidu de

charbon, et répand l'odeur qui se manifeste dans la distillation de l'huile de ricin.

Il y a 3,4 p. d'oxigène pour 100 p. d'acide dans l'eau de l'acide palmique hydraté, ainsi que dans la base des palmates neutres.

PALMATES. On prépare ces sels comme les élaïdates.

Le palmate de soude neutre a une réaction alcaline sur les couleurs végétales ; sa dissolution alcoolique faite à chaud, se prend en masse par le refroidissement, sans donner de cristaux; sa dissolution aqueuse n'en donne pas non plus. Une grande quantité d'eau le décompose, et forme un bi-sel soluble dans l'alcool, et cristallisable en aiguilles.

Le palmate de magnésie est soluble dans l'alcool, surtout à chaud, et se dépose, par le refroidissement, en petites plaques fusibles au dessous de 100°.

Le palmate de cuivre est d'une belle couleur verte, et se dissout un peu dans l'alcool bouillant. Mais l'action de celui-ci, prolongée pendant quelque temps, finit par le transformer en acide, qui se dissout, et en oxide brun qui se précipite.

Le palmate de plomb se dissout aisément dans l'alcool bouillant. La dissolution saturée se prend, par le refroidissement, en une gelée transparente. La dissolution étendue dépose des aiguilles soyeuses.

Le palmate d'argent est insoluble dans l'eau et dans l'alcool, et soluble dans l'ammoniaque.

ACIDE ROCCELLIQUE.

3094. Cet acide est solide; quand il a été fondu, il se prend à 122° en une masse cristalline. Il est insoluble dans l'eau chaude ou froide. Il se dissout dans moins du double de son poids d'alcool bouillant, et cristallise pendant le refroidissement, en courtes aiguilles. Il est

pareillement très-soluble dans l'éther, et s'en sépare à l'état de cristaux, qu'on reconnaît au microscope pour être de petites tables carrées, qui n'abandonnent pas d'eau par la fusion; l'acide roccellique se décompose, au moins en partie, par la distillation. Il prend feu à une température suffisamment élevée, et brûle à la manière des graisses.

L'acide roccellique a été découvert par M. Héeren dans le *roccella tinctoria*. Pour se le procurer, on épuise ce lichen par l'ammoniaque concentrée, on étend la dissolution, et on y mêle une dissolution de chlorure de calcium; on lave le précipité qui se forme, et on le décompose par l'acide hydrochlorique. En reprenant ensuite par l'éther sulfurique, celui-ci dissout de l'acide roccellique parfaitement pur.

D'après l'analyse de M. Liebig, cet acide serait formé de :

34 at. carbone	—	1299,48 ou bien	68,42
32 at. hydrogène	—	199,68	10,53
4 at. oxigène	—	400,00	21,05
1 at. ac. roc. anhy.	—	1899,16	100,00

M. Liebig étant porté à croire qu'il est composé de .

32 at. carbone	—	1223,04 ou bien	67,60
32 at. hydrogène	—	187,50	10,35
4 at. oxigène	—	400,00	22,05
1 at. acide	—	1811,82	100,00

On peut en conclure que cette analyse exige vérification, et qu'elle ne saurait être regardée comme définitive.

ROCCELLATES. Ces sels ont beaucoup d'analogie avec les savons. Les dissolutions des roccellates de potasse et d'ammoniaque moussent par l'agitation. L'acide roccellique renferme 4 fois autant d'oxigène que la quantité de base qu'il neutralise.

Roccellate de potasse. Ce sel cristallise en fines lamelles. Il est très-soluble dans l'eau.

Roccellate de chaux. Il forme un précipité blanc, insoluble dans l'eau. Il ne paraît pas capable d'admettre un excès d'acide, ni un excès de base.

ACIDE ESCULIQUE.

FRÉMY, *Observations inédites.*

3095. En traitant les marrons d'Inde pulvérisés, par l'alcool à 36°, on obtient, par l'évaporation, une matière visqueuse légèrement colorée en jaune, qui se dépose quelquefois en flocons dans l'alcool. Cette matière ressemble beaucoup à celle que M. Bussy a retirée de la saponaire d'Égypte, et qu'il a nommée saponine.

M. Frémy a observé que, par un traitement fort simple, on pouvait produire par l'une ou l'autre de ces saponines, un acide particulier. Il existe, cependant, entre la saponine des marrons d'Inde et celle de la saponaire, des différences, mais qui sont peu sensibles.

Quand on traite la saponine du marron ou celle de la saponaire, par les acides, à froid, il ne se produit rien; mais, quand on porte la liqueur à une température de 90 à 100°, à l'instant une matière blanche se précipite. C'est l'acide esculique.

La saponine des marrons d'Inde, traitée par la potasse en excès, et bouillante, donne une combinaison de matière colorante avec la potasse, et produit en même temps de l'acide esculique qui se combine à l'alcali. La combinaison de la matière colorante avec la potasse est insoluble dans l'alcool faible, tandis que l'esculate de potasse y est soluble. En traitant cet esculate de potasse par un acide, à froid, à l'instant même l'acide esculique se précipite.

L'acide esculique est insoluble dans l'eau, soluble dans

l'alcool, et se dépose de cette dissolution en grains cristallins.

Par la distillation sèche, il ne donne naissance à aucun produit particulier.

Il se dissout dans l'acide nitrique à chaud, dégage de l'acide nitreux, et se transforme en une résine jaune. La quantité d'acide nitrique qui reste toujours dans cette résine, ne permet pas de saisir la relation qui peut exister entre sa composition et celle de l'acide esculique. Cette résine se dissout bien dans la potasse, mais, précipitée de cette dissolution par un acide, elle retient encore de l'azote.

L'analyse de l'acide esculique a donné pour sa composition :

104 at. carbone	—	3947,8	ou bien	58,19
92 at. hydrogène	—	575,0		8,27
24 at. oxigène	—	2400,0		34,54
1 at. acide esculiq.	—	6949,8		100,00

On voit que la capacité de saturation de l'acide esculique est très-faible; mais cela s'accorde avec toutes ses propriétés; car les esculates sont décomposés par l'acide carbonique, ce qui prouve une bien petite affinité pour les bases.

Les esculates de potasse, de soude, et d'ammoniaque, sont trop solubles dans l'eau pour cristalliser; ils la font prendre en gelée. Ils sont insolubles dans l'alcool à 40°, et cristallisent en belles paillettes nacrées, dans l'alcool à 20°. Ces sels sont acides. Les autres esculates sont tous insolubles dans l'eau, mais tous se redissolvent, et quelques uns cristallisent dans l'alcool très-faible.

L'acide esculique et la saponine ont quelque rapport avec une substance qu'on rencontre dans la salsepareille et qu'on décrira plus loin sous le nom de *salsaparine*.

SAPONINE.

Bussy, *Journ. de pharmacie*, t. 19, p. 1.

3096. Cette substance est encore peu connue ; nous lui assignerions difficilement une place systématique ; ce qui nous engage à la décrire à côté de l'acide auquel elle donne naissance. M. Bussy l'a extraite de la saponaire d'Égypte, qu'on regarde comme étant la racine du *gypsophila struthium* ; M. Bucholz avait obtenu quelque chose de semblable de la saponaire officinale, et MM. Henry et Boutron avaient trouvé la même matière dans l'écorce du *quillaïa saponaria*. Enfin, M. Frémy l'a retrouvée dans le marron d'Inde. Il est donc présumable que la saponine est assez répandue dans le règne végétal.

Pour l'obtenir, M. Bussy traite la saponaire d'Égypte pulvérisée, par l'alcool bouillant à 36°. Après quelques minutes d'ébullition, on filtre et on laisse refroidir. La saponine se précipite en partie ; on la recueille en passant la liqueur au travers d'un linge. On réitère ce traitement jusqu'à épuisement de la racine. L'alcool qui reste à la fin, étant évaporé, fournit un extrait qu'on traite comme la racine, et qui donne une nouvelle quantité de saponine.

Cette matière est blanche, incristallisable, friable, d'une saveur âcre, piquante et très-persistante. En poudre fine, elle est fortement sternutatoire. Elle est soluble dans l'eau, en toute proportion ; sa dissolution, louche d'abord, finit par acquérir de la transparence, à la faveur de quelques filtrations. Elle mousse fortement par l'agitation, même quand elle ne renferme qu'un millième de son poids de saponine.

A poids égal, elle ne forme pas un mucilage aussi épais que la gomme. Évaporée à sec, sa dissolution laisse un vernis brillant, facile à détacher et à réduire en poudre.

L'alcool à tous les degrés dissout la saponine ; mais

tandis que l'alcool faible s'en charge en toute proportion, l'alcool pur et bouillant n'en prend qu'un cinq centième.

L'éther est sans action sur elle. Il la débarrasse des corps gras accidentels, soit que son action soit appliquée sur la racine même, soit qu'on le fasse agir sur la saponine.

Par la distillation, elle se boursoufle, noircit et donne beaucoup d'huile empyreumatique acide. A l'air, elle brûle, en se boursouflant et répandant une odeur aromatique.

D'après M. Frémy, les acides bouillans la convertissent en acide esculique. L'acide nitrique, d'après M. Bussy, l'attaque à l'ébullition, avec dégagement de vapeurs rutilantes, et formation d'une résine jaune, d'acide mucique et d'acide oxalique.

D'après M. Frémy, les alcalis bouillans la changent en esculate de potasse; les alcalis faibles sont sans action sur elle à froid, d'après M. Bussy, qui a vu que l'eau de baryte forme pourtant un précipité blanc dans les dissolutions concentrées de saponine.

L'acétate neutre de plomb ne trouble pas ses dissolutions, mais le sous-acétate donne un précipité blanc, caillebotté, qui se dissout dans un excès de saponine.

D'après l'analyse de M. Bussy, on peut représenter la saponine par

104 at. carbone	3974,8	ou bien	51,3
92 at. hydrog.	575,0		7,4
32 at. oxigène	3200,0		41,3
	7749,8		100,0

Mais, en analysant la combinaison la plus neutre d'oxide de plomb et de saponine, obtenue en versant avec précaution le sous-acétate dans une dissolution de saponine, M. Bussy a trouvé qu'elle renfermait 72,8 de saponine et

27,2 d'oxide de plomb pour 100, ce qui porte le poids atomique de la saponine à 3730.

Comme ce nombre est sensiblement la moitié du précédent, je suis porté à penser que les formules qui suivent seraient préférables, tant pour l'acide esculique que pour la saponine.

Saponine. . . . $= C^{52} H^{46} O^{16}$
Acide esculique $= C^{52} H^{46} O^{12}$.

Les esculates, regardés comme neutres par M. Frémy, seraient des bi-sels.

CHAPITRE VI.

ACIDES *ternaires fixes.*

3097. Les acides que nous avons réunis dans ce dernier chapitre, ne sont volatils ni à l'air libre, ni dans le vide. Ils se décomposent généralement par la chaleur, en donnant naissance à de nouveaux acides qu'on appelle pyrogénés, et qui sont volatils et bien plus stables que ceux qui les ont produits. Chauffés avec un excès de potasse hydratée, ils se convertissent en oxalate et acétate de potasse.

Tous ces acides sont solides, solubles dans l'eau, en général, et cristallisables. Ils sont tous pauvres en hydrogène et en général riches au contraire en oxigène.

Beaucoup d'entre eux existent dans une grande variété de fruits, et méritent quelque attention par l'importance de leur consommation.

Voici la liste de ces acides, ainsi que celle de leurs dérivés :

Acide tartrique,	Acide tannique,
— paratartrique,	— gallique,
— pyrotartrique.	— pyrogallique,
—	— ellagique,
— citrique,	— métagallique.
— pyrocitrique.	—
— malique,	— quinique,
— maléique,	— pyroquinique.
— paramaléique.	—
—	— oxalhydrique,
— méconique,	— pectique,
— pyroméconique,	— ulmique, etc.
— métaméconique.	—

ACIDE TARTRIQUE.

Lowitz, *Ann. de chim.*, t. 34, p. 177.
Thénard, *Ann. de chim.*, t. 38, p. 30.
Destouches, *Ann. de chim.*, t. 61, p. 180, et t. 62, p. 39.
Henry, *Ann. de chim.*, t. 72, p. 309.
Figuier, *Ann. de chim.*, t. 81, p. 198.
Fabroni, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 25, p. 9.
H. Rose, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 23, p. 356.
Gay-Lussac, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 3, p. 281.
Robiquet, *Journ. de pharm.*, t. 9, p. 330.
Soubeiran, *Journ. de pharm.*, t. 10, p. 395.
Poutet, *Journ. de pharm.*, t. 10, p. 246.
Desfosses, *Bulletin de pharmacie*, tom. 15, pag. 613.

3098. L'acide tartrique se trouve dans la nature assez souvent à l'état libre, mais plus ordinairement à l'état de bitartrate de potasse, et quelquefois de tartrate neutre de chaux. Il existe dans divers fruits et particulièrement dans les raisins, qui contiennent presque tous du bitartrate de potasse en quantité assez grande, pour qu'on en tire parti pour les arts. Ce sel, étant insoluble dans l'eau chargée d'une quantité un peu notable d'alcool, se dépose dans les vins sous forme cristalline et accompagné

d'un peu de tartrate de chaux, et d'une matière colorante. C'est ce dépôt qui constitue le tartre des tonneaux, d'où dérive le nom de l'acide tartrique.

L'acide tartrique est formé de :

8 at. carbone	— 305,76	ou bien 36,81	10,000
4 at. hydrogène	— 24,96	3,01	
5 at. oxigène	— 500,00	60,18	
1 at. acide tartrique anhydre	— 830,72	88,00	100,00
2 at. eau	— 112,48	12,00	
1 at. acide tartrique cristallisé	— 943,20		

Il n'y a point à faire, pour l'acide tartrique, de distinction entre l'acide cristallisé et l'acide desséché ; car il ne prend, en cristallisant, que les deux atomes d'eau qu'on ne saurait lui enlever sans le combiner à une base.

Les cristaux d'acide tartrique sont, d'après M. Péclet, des prismes hexaèdres dont les faces sont parallèles deux à deux, et dont les sommets sont terminés par une pyramide triangulaire. Les quatre angles les plus obtus des prismes sont de 129°, et les deux autres de 102°. Les incidences de la pyramide sont 102° et demi, 122° et 125°. Quand il cristallise lentement, deux faces opposées s'élargissent tellement, que le cristal ressemble à une table. L'acide tartrique est inaltérable à l'air; sa saveur est très-forte, et son action sur la teinture de tournesol est énergique. L'eau en dissout une fois et demie son poids à froid, et le double de son poids à la température de l'ébullition. Sa dissolution se décompose peu à peu à l'air libre, se couvre de moisissures, et donne naissance à de l'acide acétique. Il est soluble dans l'alcool, mais en moindre quantité. Il y cristallise plus régulièrement que dans l'eau.

100 parties d'une dissolution d'acide tartrique renferment des quantités d'acide cristallisé, qui varient avec la densité de la liqueur, dans les rapports suivans :

Densité.	Proportion d'acide pour 100 de différence.
1,008	1,63
1,023	5,00
1,040	9,06
1,068	14,28
1,080	17,45
1,109	22,27
1,120	24,98
1,122	25,00
1,155	30,76
1,160	32,06
1,174	34,24
1,200	39,04
1,208	40,00
1,240	46,03
1,274	51,42
1,280	52,59
1,320	58,75
1,360	64,56

A une température modérée, l'acide tartrique se fond ; et si l'on a soin de ne pas augmenter la chaleur à laquelle il est alors soumis, il se trouve modifié, et forme ensuite avec la chaux un sel soluble, tandis que le tartrate de cette base est presque insoluble. Mais il revient à son état primitif quand on le combine avec une base puissante. L'acide tartrique, plus fortement chauffé, se boursoufle, se décompose et répand une odeur particulière analogue à celle du caramel. Il donne un liquide empyreumatique contenant de l'acide acétique et de l'acide pyrotartrique, une matière oléagineuse, et une liqueur spiritueuse analogue à l'esprit pyroacétique. Il fournit aussi des gaz, qui sont de l'acide carbonique et de l'hydrogène carboné, et il laisse un résidu de charbon.

L'acide tartrique se convertit en acide oxalique par l'action de l'acide nitrique. Il produit de l'acide acétique par celle de l'acide sulfurique ; mais la réaction n'est pas nette ;

le mélange noircit et fournit beaucoup d'acide carbonique, d'acide sulfureux et d'oxide de carbone. Il se convertit en acide formique et en acide carbonique, sous l'influence d'un mélange d'acide sulfurique et de peroxide de manganèse.

La potasse hydratée le détruit à 200°, et le transforme en acétate et en oxalate de potasse, comme le prouvent les expériences de M. Gay-Lussac. La réaction s'opère tout entière entre les propres élémens de l'acide qui donne naissance à un demi-atome d'acide acétique hydraté, et à un atome d'oxalate de potasse, comme l'exprime la formule suivante :

$$C^{16} H^8 O^{10} = C^8 H^6 O^3, H^2 O + 2 C^4 O^3$$

Ilne e dégage aucun gaz pendant cette réaction, qui est fort simple et qui n'exige autre chose qu'une température de 200°, et une quantité de potasse double environ de celle qui saturerait l'acide tartrique employé.

L'acide tartrique produit dans l'eau de chaux, l'eau de baryte, l'eau de strontiane, et la dissolution d'acétate de plomb, des précipités blancs qui se redissolvent quand l'acide prédomine. Il ne peut décomposer les sels renfermant des acides minéraux, si ce n'est pour former des précipités de bitartrates. C'est ce qui arrive, par exemple, quand on verse cet acide dans les dissolutions concentrées de sels de potasse.

L'acide tartrique jouit de la propriété de se combiner avec d'autres acides faibles, avec lesquels il forme des composés très-solubles. Ainsi, il dissout l'acide titanique, et forme avec l'acide borique une combinaison déliquescente, mais que l'influence de l'eau seule, en assez grande quantité, suffit pour détruire.

3099. C'est du bitartrate de potasse qu'on nomme aussi crème de tartre, ou tartre purifié, qu'on extrait l'acide tartrique, ainsi que toutes ses combinaisons.

On chauffe de l'eau dans une bassine, et on y projette environ une partie de crème de tartre pulvérisée pour dix parties d'eau. On répand ensuite uniformément dans le liquide, de la craie que l'on y fait tomber au moyen d'un tamis qui la contient, et l'on agite avec une spatule en bois. Il se fait une vive effervescence due au dégagement d'acide carbonique, et l'on ajoute de la craie tant qu'elle dure. Il en faut 1 p. pour 4 p. de crème de tartre. Il se précipite du tartrate de chaux, et la potasse reste à l'état de tartrate neutre. Pour décomposer celui-ci, on emploie le chlorure de calcium. Le précipité est lavé et traité par l'acide sulfurique étendu, qui s'empare de la chaux, et qui met l'acide tartrique en liberté.

M. Desfosses a cherché à rendre cette préparation plus économique. Il prend un atome de crème de tartre dissoute dans l'eau bouillante, et il y ajoute un atome de craie, d'où résulte un atome de tartrate de chaux qui se dépose, et un atome de tartrate de potasse qui reste dissous.

Le tartrate de chaux recueilli est mis en contact avec un atome d'acide sulfurique. Il se fait ainsi un atome de sulfate de chaux, et un atome d'acide tartrique qui devient libre. On lave le mélange pour en retirer tout l'acide tartrique.

On met alors en présence le tartrate neutre de potasse, et le sulfate de chaux résultant de ces deux opérations, et on fait bouillir le tout pendant quelques instans. Il en résulte du sulfate de potasse et du tartrate de chaux. On lave ce dernier, et on le décompose à son tour par un atome d'acide sulfurique.

On réunit les dissolutions d'acide tartrique, et on les fait évaporer.

L'acide tartrique ne cristallise que lorsque la dissolution marque de 36 à 38° de l'aréomètre, et elle présente alors une grande viscosité. La cristallisation s'effectue mieux dans une étuve qu'à froid. On purifie l'acide par

plusieurs cristallisations. Les premières donnent des cristaux plus distincts et plus volumineux. L'emploi d'une petite quantité de charbon animal rend l'acide tartrique plus aisé à obtenir dans l'état de blancheur éclatante où on le voit aujourd'hui dans le commerce. Il faut se servir de charbon animal lavé par l'acide hydrochlorique.

On peut employer, dans les laboratoires, le tartrate de plomb pour en extraire l'acide, en le traitant par le gaz hydrogène sulfuré.

L'acide tartrique est employé dans les manufactures de toiles peintes. Il est substitué à l'acide citrique pour faire des limonades factices, et sert quelquefois en médecine. On l'emploie dans les recherches de laboratoire, soit pour découvrir les sels de potasse qu'il précipite à l'état de bitartrate, pour peu qu'ils soient concentrés, soit pour empêcher la précipitation de certains oxides, et, entre autres, de celui d'antimoine, ainsi que de l'acide titanique.

3100. TARTRATES. Les oxides métalliques exigent, pour leur saturation, une quantité d'acide tartrique qui renferme le quintuple de l'oxigène existant dans la base. Presque toujours, cette quantité d'acide est doublée dans les tartrates acides. Les tartrates ont une grande tendance à se combiner entre eux pour former des sels doubles. Ces tartrates doubles, sont neutres ou basiques. Ils sont presque tous solubles, quand la potasse ou la soude en font partie. Ils paraissent capables de renfermer dans leur composition plusieurs proportions de base en excès; mais dans les tartrates doubles basiques, qui se forment avec le plus de facilité, et que l'on connaît le mieux, l'oxigène réuni des deux bases est à celui de l'acide : : 2 : 5.

Les tartrates de potasse, de soude et d'ammoniaque, sont beaucoup moins solubles, quand ils sont acides, que quand ils sont neutres. Tous les autres acquièrent de la solubilité par un excès d'acide. Les oxides fortement basi-

ques, autres que ceux dont les carbonates sont solubles, forment des tartrates insolubles, ou très-peu solubles, dans l'eau. L'acide tartrique forme, au contraire, des sels doubles très-solubles avec les oxides indifférens, et même avec des oxides acides.

L'acide borique et le borax augmentent beaucoup la solubilité du tartrate de potasse. Ils exercent une influence pareille sur celui de soude et, peut-être, sur d'autres tartrates.

Les tartrates se décomposent facilement au feu. Il se dégage de l'hydrogène carboné, de l'acide carbonique, de l'oxide de carbone; il se distille de l'eau avec une matière huileuse, et il reste des carbonates, des oxides ou des métaux, et du charbon, suivant la nature des tartrates employés. Quand le sel est avec excès d'acide, il répand une odeur analogue à celle du caramel, comme l'acide tartrique libre, et fournit comme celui-ci un acide pyrogéné; on l'a du moins constaté pour le bitartrate de potasse.

On ne trouve dans la nature que du tartrate neutre de chaux, du tartrate d'alumine et du bitartrate de potasse.

Bitartrate de potasse. On connaît deux tartrates de potasse, le sel neutre et le sel acide. Le tartrate acide, ou bitartrate de potasse, sert à se procurer l'acide tartrique et tous ses composés. Il porte le nom de crème de tartre, et possède des usages nombreux.

Le bitartrate de potasse se dépose à l'état de petites lamelles cristallines, sur les parois des tonneaux où l'on conserve les vins, et forme ainsi, avec une petite quantité de tartrate de chaux et de lie, une croûte plus ou moins épaisse, connue sous le nom de tartre. On distingue le tartre blanc qui provient de vins blancs, et le tartre rouge qui provient de vins rouges. Ces deux variétés diffèrent fort peu l'une de l'autre. C'est en purifiant convenablement le tartre que l'on obtient la crème de tartre.

Voici comment cette opération s'exécute en grand à Montpellier. Après avoir pulvérisé le tartre, on le fait bouillir avec de l'eau dans de vastes chaudières, pendant deux ou trois heures. On laisse refroidir pendant trois jours cette dissolution, qui fournit un dépôt boueux et des cristaux qui tapissent les parois du vase. On les récolte et on les lave à froid. On les fait redissoudre dans l'eau bouillante et on délaie 4 à 5 p. pour 100 d'argile et autant de charbon animal dans la dissolution. L'argile a pour objet d'enlever la matière colorante, qui forme une combinaison insoluble avec son alumine. Cette opération s'effectue dans des chaudières coniques, qui conviennent mieux pour la séparation de la liqueur et du dépôt terreux. On laisse refroidir la chaudière pendant huit jours. Les cristaux qui se forment dans la dissolution refroidie sont incolores, et acquièrent un nouveau degré de blancheur, quand on les expose en plein air sur des toiles, pendant quelques jours. La crème de tartre ainsi préparée renferme de petites quantités de tartrate de chaux. Les eaux mères servent à faire de nouvelles dissolutions. On les emploie méthodiquement, c'est-à-dire que celles de la seconde cristallisation reviennent à la première, et celles de la première passent au lavage des boues. Enfin, les dernières eaux, qui sont très-chargées de produits putrescibles, servent à l'arrosage des jardins potagers, avec beaucoup de profit.

Le bitartrate de potasse possède une saveur légèrement acide; il cristallise en petits prismes triangulaires terminés par des sommets dièdres. On ne peut enlever à ce sel son eau de cristallisation, sans le décomposer. Il est formé de

2 at. acide tartrique	— 1661,44	ou bien	73,85	100
1 at. potasse	— 587,91		26,15	
1 at. bitartrate anhydre	— 2249,35		95,24	100
2 at. eau	— 112,48		4,76	
1 at. bitartrate de potasse	— 2361,8			

Voici la solubilité du bitartrate de potasse dans l'eau, à diverses températures.

0°.	1,0
10°.	1,2
15°.	1,3
20°.	1,4
30°.	2,0
40°.	2,0
50°.	2,6
60	3,5
70	4,8
80	6,8
90	9,5
100	14,0
101,25.	15,1

La crème de tartre est très-fréquemment employée en teinture comme mordant, soit seule, soit mêlée à l'alun. Seule, ou mêlée au borax, elle est administrée comme purgatif. En y ajoutant du borax ou de l'acide borique, on parvient à lui donner une solubilité remarquable, qui a fait donner à ces médicamens le nom de *crème de tartre soluble*. Dans les laboratoires, on la calcine avec le nitre pour se procurer du carbonate de potasse pur. Le produit de la décomposition au feu de 1 p. de tartre et 2 p. nitre, porte le nom de flux blanc, et consiste essentiellement en carbonate de potasse. Celui qui provient de 2 p. crème de tartre et 1 p. nitre porte le nom de flux noir, et n'en diffère que par du charbon qui se trouve mêlé au carbonate de potasse. En calcinant au contact de l'air de la crème de tartre seule, on peut obtenir aussi du carbonate de potasse. Le résidu de cette opération avait reçu la dénomination de sel de tartre. C'est en calcinant, à l'abri du contact de l'air, le bitartrate de potasse, que l'on obtient le mélange intime de charbon et de carbonate de potasse que l'on emploie à la préparation du potassium. Les cendres gravelées, c'est-à-dire le résidu de la combustion de la lie de vin, n'agissent qu'en raison du carbonate de potasse fourni par le bitartrate de cette base qui existait dans la lie.

On falsifie quelquefois la crème de tartre avec du sable, de l'argile, et autres matières insolubles dans l'eau, qu'il est facile de reconnaître en dissolvant le bitartrate de potasse dans une lessive alcaline chaude.

Crème de tartre soluble. On confond, sous ce nom, plusieurs composés. Le plus remarquable est un double tartrate d'acide borique et de potasse. Il a une saveur acide qui n'est pas désagréable ; il est incristallisable ; n'attire pas sensiblement l'humidité de l'air, se dissout dans très-peu d'eau froide, et plus facilement dans l'eau bouillante. La dissolution très-concentrée se prend par le refroidissement en une gelée d'un blanc bleuâtre. L'alcool est sans action sur ce sel. L'acide sulfurique, à la chaleur de l'ébullition, en sépare l'acide borique qui se dépose par le refroidissement.

Dans quelques circonstances qui n'ont pu être appréciées, la crème de tartre soluble perd sa solubilité dans l'eau froide, sans qu'il se fasse aucun changement dans la nature et la proportion de ses élémens ; elle revient à ses propriétés primitives, par un séjour de quelques instans dans l'eau bouillante, et la solution évaporée à siccité donne un poids de crème de tartre soluble, égal à celui de la matière insoluble dont on s'était servi.

Pour préparer la crème de tartre soluble, on fait dissoudre à la chaleur de l'ébullition, une partie d'acide borique et quatre de crème de tartre, dans vingt-quatre parties d'eau. On entretient l'ébullition, jusqu'à ce que la liqueur soit très-concentrée ; alors, on ménage le feu et l'on agite la matière, jusqu'à ce qu'elle devienne solide et presque cassante. Essayée par l'eau froide, la matière doit s'y dissoudre en entier. On achève la dessiccation à l'étuve, et l'on réduit la crème de tartre soluble en poudre. Quand le produit n'est pas entièrement soluble dans l'eau froide, on le délaie dans deux fois son poids de ce liquide, on filtre et on évapore de nouveau à siccité. Il reste sur le filtre de la crème de tartre ordinaire.

La crème de tartre soluble que l'on obtient ainsi, contient donc un peu de crème de tartre ordinaire ; pour l'avoir pure, il faut la dissoudre à plusieurs reprises et concentrer la dissolution, jusqu'à ce qu'elle cesse de laisser déposer de la crème de tartre.

Il est important d'employer à la préparation de la crème de tartre soluble, de l'acide borique fondu ou débarrassé, par des cristallisations répétées, de l'acide sulfurique et

du sulfate de soude, qui donneraient à la crème de tartre soluble une saveur désagréable.

On obtient une autre variété de crème de tartre soluble, en faisant bouillir, pendant cinq minutes, six parties de crème de tartre et deux de borax dans seize parties d'eau ; après l'entier refroidissement de la liqueur, on la décante, pour mettre de côté un peu de tartrate de chaux qui se trouve toujours dans la crème de tartre. Le liquide décanté en retient encore en dissolution.

La crème de tartre soluble obtenue par ce procédé, se liquéfie à l'air. Elle se dissout dans son poids d'eau à 12,5 c. et dans une demi-partie d'eau bouillante. Cette dernière dissolution possède une consistance sirupeuse et laisse précipiter, au bout de quelques jours, des cristaux de tartrate de chaux.

La dissolution de cette crème de tartre soluble, est très-imparfaitement décomposée par les acides sulfurique, nitrique et hydrochlorique ; il ne se précipite qu'une très-petite quantité d'acide borique. Une autre partie d'acide borique reste en dissolution dans la liqueur, à l'aide de l'acide employé ; mais la plus grande quantité reste combinée avec le tartrate et ne saurait en être séparée par aucun acide.

Les borates de potasse, de soude et d'ammoniaque se comportent avec le tartre absolument de la même manière que le borax, et le sel qui en résulte est très-soluble, très-acide et déliquescent.

Tartrate neutre de potasse. Le tartrate de potasse, employé autrefois en médecine, était connu sous les noms de sel végétal ou tartre tartarisé. On l'obtient en saturant une dissolution chaude de carbonate de potasse, par de la crème de tartre pulvérisée. Ce sel ne renferme pas d'eau combinée, et il s'humecte à l'air. Il se dissout dans quatre fois son poids d'eau froide, et dans beaucoup moins d'eau bouillante. Ce n'est qu'avec peine, et au bout de quelques jours, que sa dissolution peut donner des cristaux, et il faut pour cela que la liqueur soit très-concentrée. L'alcool bouillant, dans lequel le bitartrate de potasse est complétement insoluble, dissout un peu de tartrate neutre.

La solubilité de ce sel se représente par une ligne droite, et l'équation qu'on en tire $x = 130 + 1,38\, t$, peut don-

ner les quantités de sel dissoutes à toutes les températures, par 100 parties d'eau. Voici quelques nombres :

à 0°	—	130 pour 100 d'eau.
10	—	143,8
15	—	150,7
100	—	268,0

Tartrates de soude. Le sel neutre est inaltérable à l'air à la température ordinaire, et s'effleurit à une douce chaleur. Il contient 17 pour 100 d'eau, est très-soluble dans ce liquide, surtout à chaud, et ne se dissout pas du tout dans l'alcool anhydre.

Le bitartrate de soude contient 15 pour 100 d'eau. 1 p. de ce sel se dissout dans 8 p. d'eau froide et dans 1,8 p. d'eau bouillante.

Tartrate double de soude et de potasse. On le prépare, en saturant une dissolution de carbonate de soude dans l'eau chaude, au moyen de la crème de tartre, filtrant la liqueur, et la faisant cristalliser. On l'appelle *sel de Seignette*, du nom d'un pharmacien de La Rochelle, qui le découvrit et dont il fit la fortune. Ce sel est un purgatif léger qui eut dans l'origine une vogue prodigieuse. Il a une saveur salée, désagréable, mais faible. Il forme des cristaux volumineux, prismatiques, à 8 ou 10 pans inégaux, ordinairement tronqués, ce qui a fait dire qu'il cristallisait en tombeaux. Le sel de Seignette ne s'effleurit à l'air que quand il fait très-chaud, et seulement à la surface. Il est composé de :

1 at. tartrate de soude	—	1221,64	ou bien 32,45
1 at. tartrate de potasse	—	1418,63	37,67
20 at. eau	—	1124,80	29,88
		3765,07	100,00

Quand on verse dans une dissolution de tartrate double de soude et de potasse, du chlorure de barium ou de calcium, il se précipite un tartrate double, très-peu soluble, de soude et de baryte, ou de chaux.

Tartrate de chaux. Il est à peine soluble dans l'eau pure, et s'y dissout un peu mieux, à la faveur d'un excès d'acide. L'acide hydrochlorique étendu le dissout en le

décomposant. Si l'acide est ensuite saturé avec de l'ammoniaque, le tartrate de chaux se reproduit et cristallise, au bout de quelques heures, en octaèdres allongés, sur les parois du vase. La potasse dissout le tartrate de chaux, et la liqueur, quand on la concentre par la chaleur, arrive à un point où elle se prend en une masse gélatineuse très-consistante. Par le refroidissement, elle redevient liquide et limpide.

Le tartrate de chaux est formé de :

1 at. acide tartrique	—	830,72	ou bien 70,00	100
1 at. chaux	—	356,03	30,00	
1 at. tartrate anhydre	—	1186,75	72,51	100
8 at. eau	—	449,92	27,49	
1 at. tartrate cristallisé	—	1636,67		

La préparation de ce sel a été indiquée en même temps que celle de l'acide tartrique.

Tartrate de magnésie. Il ne devient un peu soluble qu'à la faveur d'un excès d'acide. Il ne se détruit par l'action du feu qu'après avoir éprouvé la fusion.

Tartrate d'alumine. Ce sel est très-soluble, quoiqu'il ne soit pas déliquescent. Il reste à l'état de masse gommeuse par l'évaporation de sa dissolution. On l'a trouvé dans le *lycopodium complanatum* dont l'infusion peut, en raison de la présence de ce sel, être employée comme mordant.

Les vins, et surtout ceux d'Allemagne, renferment du tartrate d'alumine uni à du tartrate de potasse. Le tartrate de potasse, même neutre, peut dissoudre de l'hydrate d'alumine en grande quantité, et la liqueur ne devient pas alcaline.

Tartrates de fer. Celui de protoxide ne se dissout que dans 400 fois son poids d'eau froide, et dans une quantité d'eau bouillante un peu moins considérable. Quand on mêle une dissolution d'acide tartrique avec une dissolution de sulfate de protoxide de fer, qu'elles sont l'une et l'autre concentrées et chaudes, ce sel se dépose en cristaux blancs et feuilletés pendant le refroidissement de la liqueur.

Le fer se dissout avec dégagement d'hydrogène, dans la

dissolution de bitartrate de potasse. En faisant bouillir de l'eau sur une partie limaille de fer et deux parties crème de tartre, on obtient un sel double blanc, assez peu soluble, que l'on sépare par décantation de la limaille non attaquée, au dessus de laquelle il surnage. On amène la masse saline à l'état de pâte par l'évaporation, et on se sert de cette pâte pour former des boules connues sous le nom de boules de Nanci. Elles noircissent à l'air par suite de la peroxidation du fer. Pour se servir d'une de ces boules, on l'enveloppe dans un linge et on la fait tremper dans l'eau. Cette eau dissout un tartrate double, et surtout, le tartrate double de peroxide de fer et de potasse qui est beaucoup plus soluble, et qui se forme par l'action de l'oxigène dissous dans l'eau. Le tartre martial soluble, le tartre chalybé, la teinture de mars tartarisée, sont des préparations qui sont pareillement formées de crème de tartre et d'oxide de fer.

Le tartrate de peroxide de fer est brun, incristallisable, soluble dans l'eau et dans l'alcool. La potasse en précipite une partie de l'oxide, à moins qu'il ne soit très-acide. Mais les sels doubles formés par le tartrate de potasse et les tartrates de fer, ne sont troublés, ni par la potasse, ni par la soude, ni par l'ammoniaque, ni par les carbonates de ces bases. Ils le sont, au contraire, par le cyanure jaune de potassium et de fer, par les sulfures et même par l'hydrogène sulfuré.

Le tartrate double de protoxide et de peroxide de fer, est d'un jaune brunâtre. Il est un peu plus soluble que le tartrate simple de protoxide.

Tartrate d'étain. Le tartrate neutre d'étain est peu soluble, et cristallise en petites aiguilles. La présence d'un excès d'acide et, surtout, celle du tartrate de potasse, augmentent beaucoup sa solubilité.

Tartrate de zinc. Il est insoluble, et l'acide tartrique le précipite de la plupart des dissolutions salines de ce métal. Il forme, avec le tartrate de potasse, un sel très-soluble, qui, comme les tartrates doubles de potasse et de fer, d'étain, etc., n'est pas troublé par la potasse, la soude et les carbonates de ces alcalis. Les sulfures en précipitent tout le zinc.

Tartrate d'antimoine. Il cristallise en prismes quadrilatères, très-solubles et déliquescens.

Tartrates doubles d'antimoine et de potasse. L'émétique ordinaire n'est qu'un tartrate double d'antimoine et de potasse, formé de

2 at. acide tartrique	— 1661,4	ou bien	37,87
1 at. potasse	— 587,9		13,40
1 at. oxide d'antimoine	— 1912,9		43,60
4 at. eau	— 225,0		5,13
	4387,2		100,00

L'émétique cristallise en octaèdres transparens qui deviennent, peu à peu, opaques en s'effleurissant. Sa saveur est caustique et nauséabonde. Une partie d'émétique se dissout dans 14 p. d'eau froide et 1,88 p. d'eau bouillante. La dissolution d'émétique est troublée par les acides sulfurique, nitrique, hydrochlorique. La potasse et la soude n'y produisent pas de précipité. L'ammoniaque en précipite de l'oxide d'antimoine. Les eaux de baryte, de strontiane, de chaux, précipitent à la fois de l'oxide d'antimoine et un tartrate. Les sels de baryte, de chaux, d'argent, produisent en raison d'une double décomposition un sel double où la potasse de l'émétique est remplacée par la base du sel employé. Les sulfures dissous forment dans la dissolution d'émétique, un précipité de soufre doré d'antimoine comme avec les autres sels d'antimoine. L'infusion de noix de galle forme un précipité brun pâle jaunâtre. Par la calcination, l'émétique donne un alliage pyrophorique d'antimoine et de potassium.

L'émétique est un médicament énergique et d'un emploi très-fréquent; on l'administre comme vomitif à la dose de 2 à 3 grains, et quelquefois moins. Pris à la dose de vingt ou trente grains par jour, il ne provoque pas le vomissement comme quand on en prend une quantité plus faible, mais il détermine des sueurs abondantes et favorise ainsi l'absorption. Appliqué sur la peau, il y excite une forte irritation, en y faisant naître des pustules. Mêlé avec dix fois son poids de graisse, il forme la pommade stibiée, employée à combattre certaines maladies et, entre autres, la phthisie pulmonaire, en détournant le cours des humeurs de l'organe attaqué.

On peut préparer l'émétique, en saturant la crème de tartre par l'oxide ou le sous-sulfate d'antimoine ; mais c'est le verre d'antimoine que l'on emploie ordinairement, bien que les variations que sa composition peut présenter rendent moins sûre la conduite de l'opération. On fait bouillir, pendant une demi-heure, le verre d'antimoine réduit en poudre fine, avec une fois et demie son poids de crème de tartre, et 12 fois son poids d'eau, en remuant presque continuellement la liqueur. La majeure partie du sulfure d'antimoine se dépose à l'état de kermès, formant des flocons d'un brun marron ; une petite quantité de ce sulfure subit, sous l'influence de l'acide tartrique, une décomposition, qui donne naissance à un peu d'hydrogène sulfuré qui se dégage, et à de l'oxide d'antimoine qui se dissout. On laisse refroidir le liquide sur place, après avoir couvert la chaudière. On recueille ensuite les cristaux d'émétique, qui se sont formés, et on décante la liqueur. On l'évapore à siccité, pour rendre insoluble la silice dissoute, qui nuirait à la cristallisation. Le résidu est repris par l'eau chaude. La dissolution filtrée, puis concentrée, donne de nouveaux cristaux, et les eaux-mères sont soumises à plusieurs cristallisations successives. On réunit les cristaux de même teinte pour les purifier ensemble. On les lave d'abord avec des eaux mères, puis avec de l'eau pure. Ceux qui sont colorés doivent être redissous, et on clarifie leur dissolution au blanc d'œuf, quand on juge qu'il en est besoin. Il se dépose quelquefois sur les cristaux d'émétique, des houppes soyeuses de tartrate de chaux que l'on enlève avec une brosse humectée.

Les eaux-mères de l'émétique renferment un tartrate double, plus riche en oxide d'antimoine, et incristallisable.

La préparation de l'émétique au moyen du sous-chlorure, s'exécute de la manière suivante. On prend 1250 grammes de sulfure d'antimoine, 6900 grammes d'acide hydrochlorique à 22°, et 80 grammes d'acide nitrique. Après avoir introduit le sulfure dans un matras d'une capacité presque double de celle du volume des substances qu'il doit contenir, on verse dessus un ou deux kilog. du mélange des acides hydrochlorique et nitrique, jusqu'à ce que le sulfure soit bien mouillé dans toutes ses

parties ; on ajoute ensuite le reste des acides, et l'on place le matras sur un bain de sable où on le porte à l'ébullition, qu'on entretient jusqu'à ce que les gaz, qui se dégagent, aient cessé depuis quelque temps, de noircir le papier d'acétate de plomb.

On laisse refroidir et reposer la liqueur, jusqu'à ce qu'elle soit transparente. On la décante, et pour entraîner toute celle qui humecte le résidu gris-jaunâtre qu'elle laisse, on lave celui-ci avec un peu d'acide hydrochlorique, que l'on réunit au liquide décanté.

Un dégagement considérable d'hydrogène sulfuré se manifeste au moment même du contact des acides et du sulfure d'antimoine. On se met à l'abri de son action délétère, en le détruisant par la combustion.

Le liquide décanté est destiné à fournir la poudre d'Algaroth (oxichlorure d'antimoine). Pour cela, on le verse dans une grande quantité d'eau, et l'on agite à mesure. Après avoir précipité toute la quantité possible de poudre d'algaroth, on la lave à grande eau, jusqu'à ce que celle-ci ne rougisse plus le papier de tournesol. On réunit le précipité sur une toile, on le laisse égoutter et ensuite on en opère la dessiccation sur un feu doux. On obtient des quantités ci-dessus 1,025 de poudre sèche.

C'est avec cette poudre qu'on prépare l'émétique dans la proportion de 145 de crème de tartre pour 100 de poudre antimoniale.

On fait bouillir dans une marmite de fonte 10 kilog. d'eau pure; après avoir mêlé exactement les poudres, on les ajoute, lorsque le liquide est en ébullition, on agite le mélange dans la marmite, et l'on fait évaporer rapidement jusqu'à 31° du pèse-sel. On filtre et on laisse cristalliser dans un lieu tranquille. Bientôt, l'émétique commence à se séparer; du jour au lendemain, la cristallisation est complète. On décante les eaux-mères, et l'on fait sécher l'émétique pour le conserver.

Pour utiliser les eaux-mères, on sature l'acide en excès qu'elles contiennent, on filtre, on réunit cette liqueur à celle qui provient du lavage du papier qui a servi à la première filtration, on concentre le tout à 32° et on fait cristalliser. On recueille une nouvelle quantité d'émétique, on en fait évaporer une dernière fois les eaux-mères aussi

à 32°. Il faut purifier ces deux derniers produits qui sont colorés par un peu de fer.

La troisième cristallisation opérée, il est inutile de traiter les eaux-mères, car les cristaux d'émétique qui se déposeraient seraient mêlés d'autres sels.

Tartrate de cuivre. Il forme des cristaux d'un vert bleuâtre foncé. Il en est de même du tartrate double de cuivre et de potasse. On emploie ce sel en peinture et on le prépare ordinairement, en chauffant avec de l'eau, du vert-de-gris et de la crème de tartre, dans le rapport 2 p. à 1 en poids.

Tartrate de plomb. Il se précipite à l'état de poudre cristalline, insoluble dans l'eau et anhydre. Il est formé de :

1 at. acide tartrique	—	830,72	ou bien 37,51
1 at. oxide de plomb	—	1394,60	62,49
		2225,32	100,00

ACIDE RACÉMIQUE.

JOHN, *Handworterbuch der Chemie*, t. 4, p. 105.
GAY-LUSSAC, *Cours de chimie*, Leçon 24, p. 23.
BERZÉLIUS, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 46, p. 113.

3101. L'acide racémique a été découvert à Thann, dans les Vosges, dans le tartre des vins du pays, par M. Kœstner. On l'a appelé *thannique*, du nom de ce village, racémique à cause de sa présence dans certains raisins, et para-tartrique à cause de son isomérie avec l'acide tartrique. Le premier nom doit certainement être rejeté, à cause des difficultés que ferait naître le nom d'acide tannique que l'on donne au principe qui opère le tannage.

L'acide racémique possède la même composition et la même capacité de saturation que l'acide tartrique. Toutefois, l'acide racémique cristallisé contient deux fois autant d'eau que l'acide tartrique. Il peut en perdre la moitié par la dessiccation, et reste, par conséquent, combiné avec la même quantité d'eau que le précédent. Cristallisé, il est donc formé de :

1 at. acide racémique anhydre	— 830,72	ou bien	78,70
4 at. eau	— 224,96		2 , 30
1 at. acide cristallisé	— 1055,68		100,00

L'acide racémique cristallise plus facilement que l'acide tartrique. Ses cristaux sont des prismes obliques parfaitement diaphanes. Une température modérément élevée les transforme en poudre blanche, en leur faisant perdre de l'eau. Il s'en dissout, d'après Walchner, une partie dans 5 3/4 d'eau à 15°. L'alcool en dissout une moindre quantité. Sa saveur est fortement acide : il n'a pas d'odeur ; il entre facilement en fusion ; il donne à la distillation un liquide épais, d'une grande acidité, qui renferme des acides acétique et pyrotartrique, et qui est accompagné d'une très-petite quantité d'huile empyreumatique.

A l'aide de la chaleur, l'acide racémique est converti par la potasse, en acides oxalique et acétique, dans un rapport tel, que le premier neutralise deux fois autant de base que le second. Il produit avec les sels de potasse une réaction tout-à-fait semblable à celle de l'acide tartrique, et forme, comme lui, des précipités dans les eaux de baryte, de strontiane et de chaux. Mais, tandis que l'acide tartrique ne peut enlever cette dernière base aux acides minéraux puissans, l'acide racémique trouble, au bout de quelque temps, la dissolution de sulfate de chaux saturée, et celle de chlorure de calcium, pourvu qu'elle ne soit pas trop concentrée.

Le racémate de potasse existe dans quelques raisins et se dépose avec le tartrate dans les vins, qui en proviennent. La crème de tartre que l'on en retire, étant traitée pour en extraire l'acide tartrique, l'acide racémique à l'état de sel de chaux très-peu soluble dans l'acide sulfurique étendu, se retrouve dans le résidu. Pour en obtenir l'acide, il faut le faire bouillir avec du carbonate de soude, qui forme du carbonate de chaux et du racémate de soude soluble. On verse dans la dissolution de celui-ci, qui se trouve accompagné de sulfate, de l'acétate de plomb peu à peu pour separer tout l'acide sulfurique. Le racémate de plomb qui se précipite plus tard étant délayé dans l'eau, et traité par un courant d'hydrogène sulfuré, laisse son acide en liberté.

On peut, pour obtenir l'acide racémique, opérer d'une autre manière sur les tartres qui en renferment. On sature par le carbonate de soude; on fait cristalliser le tartatre double de potasse et de soude, et le racémate double reste dans les eaux mères. On décolore celles-ci par le charbon animal. Par l'emploi successif de l'acétate de plomb qui y forme du racémate de plomb, et de l'hydrogène sulfuré qui met en liberté l'acide racémique, on obtient ce dernier, à l'état de mélange avec l'acide tartrique. Mais l'acide racémique cristallise le premier, et tout seul, tant que les eaux mères ne sont pas amenées à la consistance de sirop.

3102. RACÉMATES. Bien que l'on trouve dans les propriétés des racémates beaucoup d'analogie avec celles des tartrates, ces deux genres de sels offrent cependant quelques différences. Les racémates ont une saveur qui ressemble complétement à celle des tartrates correspondans. Ils éprouvent la même action de la part du feu; ils paraissent suivre les mêmes lois dans leurs divers degrés de saturation, et contiennent, ordinairement, des proportions d'eau égales. Ils diffèrent des tartrates par leur solubilité qui, généralement, est moins grande. Les seuls racémates bien solubles, sont ceux de potasse, de soude, d'ammoniaque, et peut-être de lithine, et ceux des bases très-faibles, comme le peroxide de fer, l'oxide d'étain, etc.

Racémates de potasse. Le racémate de potasse neutre est très-soluble dans l'eau, et ne donne pas de cristaux bien prononcés.

Le biracémate qui se rencontre dans la nature, cristallise en petits prismes aciculaires, isomères avec le bitartrate cristallisé, et un peu moins solubles dans l'eau.

Le racémate d'ammoniaque est, comme celui de potasse, moins soluble avec excès d'acide qu'à l'état neutre.

Racémate de baryte. Il est peu soluble à l'état de saturation, Il se dissout dans un excès d'acide.

Racémate de strontiane. Un excès d'acide augmente peu la solubilité de ce sel, qui est à peine soluble dans l'eau.

Racémate de chaux. Il se précipite en flocons blancs,

et présente la même composition que le tartrate de la même base. L'acide hydrochlorique concentré le dissout à chaud et dépose, en se refroidissant, des cristaux d'acide racémique. Le racémate de chaux n'est pas sensiblement soluble ; il l'est beaucoup moins que le tartrate. Le racémate neutre de potasse produit un précipité dans la dissolution aqueuse de tartrate de chaux. L'eau chargée d'acide hydrochlorique, dissout facilement le racémate de chaux, et quand on sature la liqueur par l'ammoniaque, elle abandonne le sel de chaux tout de suite, ou après quelques instans, sous forme de poudre fine. Dans la même circonstance, le tartrate ne se dépose qu'au bout de quelques heures, et à l'état de petits cristaux brillans.

Racémates doubles d'antimoine et de potasse. On en obtient deux, qui paraissent correspondre aux deux tartrates des mêmes bases.

Racémates de cuivre. L'acide racémique se combine au protoxide de cuivre, pour former un sel soluble cristallisant en rhomboèdres incolores, que l'air transforme facilement en sous-sel de deutoxide.

Le racémate de deutoxide de cuivre est insoluble dans l'eau. Comme le tartrate correspondant y est au contraire soluble, on pourrait séparer l'acide racémique de l'acide tartrique, en le précipitant à l'état de racémate de cuivre ; on décomposerait ce sel, de même que celui de plomb, par l'hydrogène sulfuré.

Racémate de plomb. Il se précipite anhydre. Il se dissout fort peu dans l'eau, et mieux à chaud qu'à froid. La dissolution saturée à chaud dépose, en se refroidissant, de petits grains brillans qui décrépitent au feu. Ce sel est facilement décomposé par l'hydrogène sulfuré.

Racémate d'argent. Ce sel renferme la même quantité d'eau que l'acide desséché. Il noircit à la lumière, forme avec le racémate de potasse un sel double, et se

dissout dans l'ammoniaque, de même que le tartrate d'argent.

ACIDE PYROTARTRIQUE.

3103. La distillation de l'acide tartrique qui fournit cet acide, donne des produits liquides analogues à ceux que forme l'acide citrique, mais ils sont plus colorés, renferment bien plus d'acide acétique, et laissent un résidu charbonneux plus abondant. On les filtre à travers un papier mouillé, on les sature avec du carbonate de potasse; on évapore le sel à siccité, et on le distille avec de l'acide sulfurique à une douce chaleur. Il passe d'abord un liquide empyreumatique dans lequel se trouve l'acide acétique, qui accompagnait l'acide pyrotartrique, et celui-ci se sublime ensuite à la voûte de la cornue en lamelles bien blanches.

La saveur de l'acide pyrotartrique est très-acide. Il est très-soluble dans l'eau, surtout à l'aide de la chaleur, et sa dissolution saturée à chaud cristallise par le refroidissement. Il fond à une température élevée, et se sublime ensuite sans laisser de résidu, quand il est pur.

Il est formé de

10 at. carbone	382,60	ou bien	53,13
6 at. hydrogène	37,50		5,20
3 at. oxigène	300,00		41,67
	720,10		100,00

PYROTARTRATES. Les pyrotartrates de potasse, de soude, et celui d'ammoniaque, sont solubles dans l'eau.

Celui de potasse est déliquescent, et soluble dans l'alcool. Il cristallise en lames comme l'acétate de potasse. Celui de soude est aussi déliquescent.

Les pyrotartrates de cuivre, de plomb, de protoxide de mercure et d'argent, sont peu solubles ou insolubles. Celui de plomb se forme au bout de quelque temps, quand on mêle des dissolutions d'acide pyrotartrique et d'acétate

de plomb; il cristallise en petites aiguilles. Il se dissout sensiblement dans l'eau chaude. Le nitrate de mercure n'est pas troublé par l'acide pyrotartrique; il ne l'est que par ses sels.

Acide produit par la distillation du tartre. Il diffère du précédent d'après Val. Rose. Il cristallise en aiguilles. Sa dissolution produit au bout de quelque temps un dépôt cristallin, dans celle de chlorure de calcium ou de sulfate de chaux; il précipite immédiatement la solution d'acétate de plomb; il précipite, en outre, celle des nitrates des deux oxides de mercure, et ne trouble pas la dissolution d'acétate d'argent.

ACIDE CITRIQUE.

Scheele, *De succo citri*, opusc., t. 2, p. 181.
Dizé, *Journ. de la soc. des pharm.*, t. 1, n° 6, p. 42.
Vauquelin, *Jour. de la soc. des pharm.*, t. 1, n° 10, p. 83.
Berzelius, *Ann. de chim.*, t. 94, p. 171; et *Ann. de chim. et de phys.*, t. 52, p. 424 et 432.
Liebig, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 52, p. 430 et 454.

3104. L'acide citrique se trouve dans beaucoup de sucs acides des végétaux, tantôt libre, et tantôt uni à une très-petite quantité de chaux. Il a été découvert par Schéele, dans les citrons, dans les oranges; et on l'a retrouvé dans les groseilles, dans les framboises, dans les baies d'airelle, etc. Il est souvent accompagné d'acide malique.

L'acide citrique cristallisé contient une certaine quantité d'eau, dont il perd une partie par la dessication; le reste ne peut lui être enlevé, sans le combiner aux bases. Cette proportion d'eau présente de singulières anomalies. Voici, en effet, la composition qu'offre l'acide citrique dans ces divers états :

8 at. carbone	306,08	ou bien	41,86
4 at. hydrogène	25,00	—	3,42
4 at. oxigène	400,00	—	54,72
1 at. acide sec	731,08		100,00

Quand on fait une dissolution saturée d'acide citrique à 100°, elle laisse déposer, par le refroidissement, des cristaux qui contiennent deux atomes d'eau. Ils sont donc formés de :

8 at. carbone	306,08	ou bien	36,28
6 at. hydrogène	37,50	—	4,45
5 at. oxigène	500,00	—	59,27
	843,58		100,00

Ces cristaux fondent un peu au dessus de 100°, en une liqueur limpide; ils ne perdent nullement de leur poids, et se convertissent, par le refroidissement, en une masse dure et transparente. L'eau-mère qui les a fournis, abandonnée à elle-même, donne des cristaux tout-à-fait différens, semblables à ceux que l'on rencontre dans le commerce. Ces cristaux renferment huit tiers d'atomes d'eau; soit :

8 at. carbone	306,08	ou bien	34,75
6,66 at. hydrogène	41,66	—	4,72
5,33 at. oxigène	533,33	—	60,33
1 at. acide citriq. du commerce	881,07		100,00

Quand on vient à chauffer cet acide, il perd la moitié de son eau et se trouve ainsi ramené à la forme suivante :

8 at. carbone	306,08	ou bien	38,00
5,33 at. hydrogène	33,33	—	4,13
4,66 at. oxigène	466,66	—	57,87
1 at. acide du commerce séché	806,07		100,00

Il y a dans ces faits plusieurs particularités dignes d'attention. En effet, on y voit deux acides, qui renferment des fractions d'atomes d'eau, ce qui est sans exemple. On

y voit, de plus, un de ces acides qui contient plus d'eau que l'acide desséché, et n'en perd pourtant point à la température qui suffit pour sécher l'autre. Ces bizarreries, et quelques autres non moins remarquables, dont il sera question plus loin, ont été observées par M. Berzélius; elles motivent diverses suppositions que nous discuterons à la fin de cet article.

L'acide citrique cristallise en prismes obliques à quatre pans, terminés par des sommets dièdres inclinés sur les angles aigus. Ils sont inaltérables à l'air, se dissolvent dans les trois quarts de leur poids d'eau froide, et la moitié seulement de leur poids d'eau bouillante. La saveur de l'acide citrique est fortement acide, quand il est concentré, et très-agréable quand il est étendu. Il est beaucoup moins soluble dans l'alcool que dans l'eau. Décomposé par le feu, l'acide citrique donne un acide particulier qu'on a nommé *pyrocitrique*, une liqueur spiritueuse analogue à l'esprit de bois, une matière huileuse, que le contact prolongé de l'eau transforme dans les deux produits précédens, de l'eau, de l'acide acétique, de l'acide carbonique, de l'hydrogène carboné, et un résidu de charbon. Chauffé au contact de l'air, il exhale une vapeur âcre.

L'acide citrique se charbonne et produit du gaz sulfureux, de l'acide carbonique, de l'oxide de carbone, et de l'acide acétique, quand on le traite par l'acide sulfurique. L'acide nitrique, employé en petite quantité, ne l'attaque pas. En excès, il le transforme lentement, par l'ébullition, en acide oxalique.

La dissolution d'acide citrique dans l'eau ne trouble pas l'eau de chaux, mais produit un précipité dans l'eau de baryte. La potasse, à une température élevée, convertit l'acide citrique desséché en acides acétique et oxalique qui se combinent à l'alcali.

On prépare l'acide citrique au moyen du jus des ci-

trons. Ils sont propres à cet usage, même quand ils ont commencé à se gâter. Le jus de citron contient beaucoup de mucilage qui s'y trouve en suspension et en trouble la transparence. On peut s'en débarrasser, en grande partie, en abandonnant la liqueur à elle-même jusqu'à ce que la fermentation ait commencé à s'y développer. Quand elle est arrivée à ce point, le mucilage se dépose et le liquide s'éclaircit; il faut le décanter et filtrer le résidu. On peut placer le suc dans une cuve en bois blanc. On y ajoute de la craie par petites portions, en brassant fortement à chaque fois, jusqu'à ce que l'effervescence ait cessé. Il en faut à peu près 1/16 du poids du suc. On peut achever la saturation avec de la chaux vive, parce que les dernières portions d'acide éprouvent de la difficulté à réagir sur le carbonate de chaux. Après avoir abandonné le tout au repos pendant un temps suffisant, on décante, avec des siphons, la liqueur surnageante. Le résidu est mêlé avec de l'eau chaude et brassé fortement. On réitère les lavages jusqu'à ce qu'ils n'enlèvent plus de matières capables de colorer le liquide, ou d'en troubler la transparence. Cette partie de la fabrication est très-importante; elle exerce une grande influence surla cristallisation et la pureté de l'acide citrique que l'on prépare. Le citrate de chaux qui reste, bien rincé, est égoutté pendant quelques instans, et délayé dans de l'acide sulfurique étendu d'environ six fois son poids d'eau. Il faut, à peu près, autant d'acide sulfurique concentré qu'on a employé de craie. On doit verser cet acide immédiatement après son mélange avec l'eau, afin que la chaleur qui s'est produite serve à favoriser la réaction, et l'ajouter, peu à peu, en brassant à mesure: sans cette précaution, le citrate de chaux se prendrait en masses dures que l'acide ne pénétrerait pas. Si cet accident se produisait, il faudrait cesser l'addition de l'acide et délayer avec soin le tout dans l'eau. Quand on opère en petit, on doit pré-

férer l'emploi de l'acide sulfurique étendu d'environ dix fois son poids d'eau : on laisse réagir l'acide sur le sel calcaire pendant quelques heures, en agitant de temps en temps. Quand on fait usage de jus de citron déjà vieux, il peut contenir de l'acide acétique. On serait donc induit en erreur, si on calculait la quantité d'acide sulfurique à employer d'après la quantité de craie exigée pour la saturation. Il faut alors prendre une partie connue du dépôt, reconnaître par la calcination la quantité de chaux qui s'y trouve, en déduire celle que contient toute la masse, et en conclure la quantité d'acide convenable pour libérer l'acide citrique. Quand on a fait usage d'une dose d'acide sulfurique, à très-peu près, proportionnelle à la quantité du sel de chaux, on juge l'état de l'opération, en essayant la liqueur par un sel de baryte et par l'acide nitrique. Le résidu insoluble devra être fort peu abondant, quand tout le citrate de chaux aura été décomposé. Si l'on craignait que l'action se terminât difficilement à froid, on chaufferait un peu le mélange dans une chaudière de plomb.

Comme la présence du citrate de chaux nuit à la cristallisation de l'acide citrique, et que l'acide sulfurique la favorise, il convient d'en employer un très-léger excès. La cristallisation réitérée de l'acide citrique l'en débarrasse ensuite.

Après avoir laissé déposer le sulfate de chaux, on le sépare par la décantation, et ensuite par le filtre. On le lave à plusieurs reprises à froid, pour en dissoudre le moins possible. On évapore dans des chaudières de plomb ou des terrines de grès chauffées au bain-marie. On peut mener l'opération avec promptitude, jusqu'à ce que la dissolution soit réduite à 1/5. Mais quand elle est arrivée à ce point, elle se charbonnerait très-aisément par l'effet d'une chaleur brusque. Le chauffage au bain-marie est alors très-

convenable. Bientôt de petites masses cristallines apparaissent à la surface, et quand elle est entièrement couverte par une croûte solide, on arrête le feu, et même, si l'on chauffait à feu nu, il faudrait enlever tout de suite le liquide. Mais quand on opère au bain-marie, on peut le laisser se refroidir en place.

Au bout de trois ou quatre jours on recueille les cristaux, et on évapore les eaux-mères. Quand celles-ci refusent de donner des cristaux, on les traite comme le jus de citron primitif. D'après Aikin, on peut accélérer considérablement la cristallisation de l'acide citrique, par l'addition d'un peu d'alcool.

Pour avoir de l'acide citrique bien blanc et bien pur, il faut le redissoudre dans le moins d'eau possible, filtrer et évaporer pour obtenir de nouveaux cristaux. Ce traitement doit être réitéré pour avoir un produit parfaitement pur.

M. Tilloy, pharmacien à Dijon, a extrait l'acide citrique des groseilles à maquereau, par la méthode suivante. On écrase les groseilles, on fait fermenter leur jus, et par la distillation on retire l'alcool produit. Le résidu contient de l'acide citrique et de l'acide malique. On sature au moyen de la craie, et on a un dépôt de citrate de chaux. On en extrait l'acide par l'action de l'acide sulfurique, et on le purifie convenablement. Par ce procédé, on obtient avec 100 p. de groseilles 10 p. d'alcool à 20° B. et 1 p. acide citrique, qui revenait à 6 fr.50 c. le kilogramme, en opérant sur des groseilles coûtant 5 fr. les 100 kilogr.

L'acide citrique peut servir, comme l'acide oxalique, à enlever les taches de rouille. C'est l'acide que l'on emploie ordinairement pour précipiter la couleur du carthame. Enfin, il y a diverses opérations délicates dans lesquelles les teinturiers et les imprimeurs sur étoffes ne

peuvent remplacer l'acide citrique par aucun autre, avec avantage.

L'acide citrique convient, en outre, à merveille, pour la préparation des limonades. Quelques gouttes de cet acide concentré sont suffisantes pour un verre d'eau sucrée. On s'en sert aussi pour composer, avec du sucre et du bicarbonate de soude, les limonades dites sèches ou effervescentes. L'acide tartrique, qu'on substitue quelquefois à l'acide citrique pour cet usage, a l'inconvénient d'être moins agréable et, en outre, de former avec la soude un sel légèrement purgatif.

3105. CITRATES. Les citrates sont encore mal connus, ou plutôt, ils offrent de telles difficultés, qu'on aurait de la peine à établir la véritable composition qui leur appartient. Il est probable que les citrates dans lesquels l'acide renferme quatre fois plus d'oxigène que la base, sont les véritables citrates neutres. Cependant, on pourrait donner ce nom à ceux où l'acide contient six fois plus d'oxigène que la base.

Ils sont moins solubles que les malates.

Citrate de potasse. Ce sel est déliquescent.

Citrate de soude. Le citrate de soude cristallise en prismes légèrement efflorescens, solubles dans trois quarts de leur poids d'eau, et fusibles à une température inférieure à celle qui opère la décomposition du sel.

Le citrate de soude a offert à M. Berzélius des particularités d'un grand intérêt. Le sel cristallisé, sous forme pulvérulente, perd 17,5 pour 100 d'eau de cristallisation à 100° C. Le sel qui reste est très-simple, car il renferme

1 at. acide citrique	731,08	ou bien	59,21
1 at. soude	390,90		31,68
2 at. eau	112,50		9,11
	1234,48		100,00

Mais en lui restituant les 17,5 d'eau qu'il a perdus, on en fait un sel bizarre, car cette quantité représente quatre atomes deux tiers d'eau.

Bien plus, si on chauffe le sel précédent à 200° il perd une nouvelle quantité d'eau égale à 12,3 pour 100, c'est-à-dire 3,2 de plus qu'il n'en contient. Ainsi, ce sel renfermant deux atomes d'eau seulement, en perd deux atomes deux tiers.

Du reste, ainsi desséché, le sel de soude, qui ne peu plus être du citrate, redevient citrate en se dissolvant dans l'eau, et fournit de l'acide citrique doué de toutes ses propriétés. Ces phénomènes se reproduisent donc à volonté, sur le même sel. Cette perte extraordinaire d'eau résulte nécessairement de la combinaison de l'hydrogène et de l'oxigène de l'acide. Elle est reprise par le sel, quand on le met en contact avec l'eau, et l'acide citrique se reproduit, ou du moins on extrait du sel de l'acide citrique dans son état primitif.

Citrates de baryte. Le sel neutre est peu soluble dans l'eau. Le sel acide s'y dissout assez bien, et donne des cristaux qui ont une grande tendance à s'effleurir.

D'après M. Berzélius, le sel acide ne laisse à l'évaporation qu'une masse gommeuse. Il offre une constitution bizarre; car il est formé d'un atome de base, deux atomes d'eau et d'un *atome un quart* d'acide.

Le sel neutre est beaucoup plus simple, car il renferme :

1 at. acide citrique	731,08	—	38,22
1 at. baryte	956,88	—	50,00
4 at. eau	225,00	—	11,78
	1912,96		100,00

On l'obtient par double décomposition, mais il est difficile de l'avoir pur.

Citrate de chaux. Il est très-peu soluble dans l'eau, et le devient davantage par l'addition d'un excès d'acide. Par la digestion avec ce sel, l'eau en dissout 1/500 de son poids, et devient capable de réagir, à la manière des alcalis, sur le papier de tournesol rougi par l'acide acétique.

Le citrate neutre de chaux, qui n'est pas très-facile à préparer, renferme, d'après M. Berzélius,

1 at. acide citrique	731,08 —	60,93
1 at. chaux	356,02 —	29,70
2 at. eau	112,50 —	9,37
	1199,60	100,00

Il y a un bicitrate de chaux, qui se prend en masse gommeuse capable d'acquérir à la longue une structure cristalline.

Il existe, en outre, un citrate de chaux basique, renfermant

3 at. acide citrique	2193,24 —	60,63
4 at. chaux	1424,08 —	39,37
	3617,32	100,00

Fourcroy avait proposé avec beaucoup de raison d'employer les citrons dans les pays où cet arbre abonde, à préparer du citrate de chaux, pour l'exploiter ensuite dans les pays manufacturiers qui consomment de l'acide citrique. Cette proposition devint la base d'une spéculation qui fut tentée en Sicile vers 1810, et qui échoua par des causes accidentelles. On trouvera certainement de l'avantage à la reprendre là, ou ailleurs.

Citrate de magnésie. Il est presque insoluble à l'état neutre, et il est déliquescent avec un excès d'acide.

Citrate d'alumine. Insoluble dans l'eau pure, il se dissout bien dans l'eau chargée d'acide.

Citrates de fer. Les citrates des deux oxides de fer sont

solubles dans l'eau; celui de protoxide cristallise en petits prismes. Il fait avec la potasse un sous-sel double bien soluble, et ne peut être décomposé par un excès de cet alcali.

Citrate de zinc. Il donne de petits cristaux brillans, peu solubles.

Citrate de cuivre. Il s'obtient en faisant bouillir une dissolution d'acétate de cuivre mêlée d'acide citrique. Au bout de quelque temps, il se forme un précipité vert et grenu, qui renferme

3 at. acide citrique	2193,24	—	52,52
4 at. oxide de cuivre	1982,80	—	47,48
	4176,04		100,00

Ce sel contient en outre huit atomes d'eau, et il en perd quatre atomes à la chaleur du bain-marie, qui le fait passer au bleu de ciel.

Citrate de plomb. Ce sel est insoluble dans l'eau. Il forme avec l'ammoniaque un sous-sel double, qui est soluble et qui se dessèche en une masse gommeuse jaune, qui peut être redissoute par l'eau.

M. Berzélius a distingué, dans ces derniers temps, quatre variétés de citrate de plomb, dont nous ferons ici mention succincte.

Le citrate neutre est très-difficile à isoler; les lavages le décomposent de telle sorte, que la proportion de base augmente sans cesse dans le produit. Pour obtenir le citrate à peu près neutre, il faut verser dans l'acétate de plomb une dissolution alcoolique d'acide citrique, et laver le précipité avec de l'alcool. Il renferme

1 at. acide citrique	731,08	—	34,40
1 at. oxide de plomb	1394,50	—	65,60
	2125,58		100,00

Le citrate bibasique s'obtient, en faisant digérer ce sel

neutre avec du sous-acétate de plomb. Il renferme

1 at. acide citrique	731,08	—	20,76
2 at. oxide de plomb	2789,00	—	79,24
	3520,08		100,00

Quand on met le citrate neutre en contact avec de l'ammoniaque caustique très-faible, il reste un résidu insoluble formé de

3 at. acide citrique	2193,24	—	28,22
4 at. oxide de plomb	5578,00	—	71,78
	7771,24		100,00

Enfin, quand on dissout le citrate neutre dans de l'acide nitrique très-faible et bouillant, la liqueur saturée à chaud laisse déposer, par le refroidissement, un citrate acide qui renferme

3 at. acide citrique	2193,24	—	42,12
2 at. oxide de plomb	2789,00	—	53,56
4 at. eau	225,00	—	4,32
	5207,24		100,00

Citrate d'argent. Ce sel jouit d'une très-faible solubilité, et donne à la distillation, de l'acide acétique mêlé de produits empyreumatiques.

C'est le seul citrate insoluble que l'on soit à peu près sûr d'obtenir neutre. M. J. Gay-Lussac, qui l'a examiné, l'a trouvé constamment formé de

1 at. acide citrique	731,08	—	33,49
1 at. oxide d'argent	1450,60	—	66,51
	2182,68		100,00

Quand on le chauffe pour l'analyser, comme le sel est bien sec, il brûle tout d'un coup, avec une sorte d'explosion.

3106. Si nous revenons sur l'ensemble des faits que pré-

sente l'acide citrique, nous serons conduits à cette conséquence fort singulière : qu'il est impossible de les comprendre, si on n'admet pas qu'il existe deux acides citrique distincts, qui se métamorphosent sans cesse l'un en l'autre.

Le premier aurait pour formule $C^8 H^4 O^4$, et cristallisant à chaud, formerait un hydrate $C^8 H^4 O^4, H^2 O$. C'est cet acide que renfermeraient le citrate d'argent, et la plupart des citrates.

Le second aurait pour formule $C^{12} H^6 O^6$. Combiné à quatre atomes d'eau, il formerait les cristaux d'acide citrique du commerce $C^{12} H^6 O^6, H^4 O^2$, et avec deux atomes d'eau $C^{12} H^6 O^6, H^2 O$ il produirait le même acide desséché.

C'est cet acide, qui se convertirait en acides oxalique et acétique, sous l'influence de la potasse, suivant la formule

$$C^{12} H^6 O^6, H^4 O^2 + 2 KO = KO, C^4 O^3, H^2 O + KO, C^8 H^6 O^3, H^2 O.$$

C'est encore cet acide qui, par la distillation, donnerait naissance à l'acide pyrocitrique selon la formule

$$C^{12} H^6 O^6, H^4 O^2 = C^{10} H^4 O^3, H^2 O + C^2 O^2 + H^4 O^2.$$

On voit qu'il y a tout autant de motifs, pour adopter l'une ou l'autre de ces formules ; mais elles n'expliquent, ni l'une ni l'autre, d'une manière satisfaisante l'ensemble des faits.

Nous aurons peut-être l'occasion de revenir sur ces phénomènes à l'occasion des éthers.

ACIDE PYROCITRIQUE.

LASSAIGNE, *Ann. de chim. et de phys*, t. 21, p. 100.
J. DUMAS, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 52, p. 295.

3107. On obtient, par la distillation de l'acide citrique,

faite avec une douce chaleur, de l'eau fortement chargée d'acide pyrocitrique, une liqueur spiritueuse en petite quantité, et une espèce d'huile jaune d'ambre, qui occupe la partie inférieure du produit total. L'eau détruit cette liqueur oléiforme qui disparaît bientôt. On réunit les dissolutions d'acide pyrocitrique, et on les sature avec de la craie ou du carbonate de soude. On purifie ensuite la liqueur par le charbon animal, et on la décompose par l'acétate de plomb; après avoir lavé le précipité de pyrocitrate de plomb, on en met l'acide en liberté au moyen de l'hydrogène sulfuré, et on le fait cristalliser.

Cet acide ne cristallise que difficilement : il faut que sa dissolution soit très-concentrée. Il se prend par le refroidissement, en une masse blanche formée de petites aiguilles entre-croisées. Il est inodore, légèrement amer, très-acide, fusible. Il se volatilise, en se décomposant en partie. Il se dissout dans l'alcool et dans 3 p. d'eau à 10°.

Il ne trouble ni l'eau de chaux, ni l'eau de baryte, et forme des sels solubles avec la plupart des bases. Il produit, toutefois, un précipité blanc avec les dissolutions d'acétate de plomb et de nitrate de protoxide de mercure.

Il est formé de :

10 at. carbone	382,60	ou bien	54,07
4 at. hydrogène	25,00		3,53
3 at. oxigène	300,00		42,40
	707,60		100,00

3108. PYROCITRATES. Dans les pyrocitrates neutres l'oxigène de la base est le tiers de celui de l'acide. La plupart d'entre eux sont solubles.

ACIDE MALIQUE.

Scheele, *Opusc.*, t. 2, p. 196.
Vauquelin, *Ann. de chim.*, t. 34, p. 127; et *Ann. de chim. et de phys.*, t. 6, p. 337.
Donovan, *Ann. de chim et de phys.*, t. 1, p. 281.
Braconnot, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 6, p. 239.
Gay-Lussac, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 6, p. 331.
Houton Labillardière, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 8, p. 214.
Liebig, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 43, p. 259; et t. 52, p. 434.

3109. L'acide malique, de même que l'acide tartrique, se produit dans le cours de la végétation d'un grand nombre de plantes. Il paraît former une transition dans la nature végétale entre d'autres acides, dont les propriétés présentent beaucoup d'analogie avec les siennes. Ainsi, on le rencontre conjointement avec l'acide citrique, l'acide tartrique et l'acide paratartrique dans le verjus, en proportions qui varient suivant la maturité du grain. L'acide malique a été découvert par Schéele dans les pommes aigres. On l'a retrouvé dans les baies du sorbier; et, comme on est parvenu à l'en retirer à un état de pureté plus parfait, on en avait fait un acide nouveau sous le nom d'acide sorbique. Il existe, soit libre, soit saturé, dans presque tous les fruits, principalement dans les fruits rouges, et on le rencontre souvent dans les autres parties des plantes.

D'après M. Pelouze, l'acide malique entre en fusion vers 83°, et se décompose à 176° en eau et en deux acides pyrogénés qu'il appelle maléique et paramaléique. L'acide maléique est un liquide incolore, qui ne tarde pas à cristalliser. L'acide paramaléique reste, pour la majeure

partie au fond de la cornue, en une masse cristalline. En opérant, au bain d'huile, sur dix grammes, cette réaction se termine en deux heures.

A 200°, on obtiendrait beaucoup plus d'acide maléique. A 150°, l'acide paramaléique prédominerait, au contraire, mais la réaction serait fort lente.

Ces variations s'expliquent facilement, quand on sait que sous l'influence de l'eau et de la chaleur, l'acide maléique se convertit en acide paramaléique. Pour obtenir le premier, il faut donc le soustraire, par une distillation rapide, à l'influence des causes qui tendent à le convertir en acide paramaléique.

L'acide malique cristallise très-difficilement, et on éprouve beaucoup de peine à le purifier des impuretés par lesquelles il peut être souillé. Il est déliquescent, et très-soluble dans l'eau et l'alcool. Sa saveur, qui est très-forte, ressemble à celle des acides citrique et tartrique.

L'acide nitrique bouillant le convertit promptement en acide oxalique. L'acide malique ne trouble ni l'eau de chaux, ni l'eau de baryte, ni les dissolutions des sels métalliques formés par des acides minéraux, telles que celles de nitrate de plomb, de nitrate de mercure et de nitrate d'argent.

Il précipite au contraire l'acétate de plomb et y forme un dépôt opaque et blanc, qui se redissout peu à peu, pour se convertir ensuite en cristaux très-déliés, en houppes soyeuses, d'un grand éclat. Ce sel se liquéfie dans l'eau bouillante, qui le dissout à peine, et se laisse tirer en fils, comme une résine.

Il forme avec la potasse et la soude des sels déliquescens, insolubles dans l'alcool.

Avec la magnésie, il donne un sel qui cristallise facilement ; il en est de même avec l'oxide de zinc.

Quand on le chauffe avec un excès de potasse, à la température de 150°, il se transforme en oxalate et acétate de

cette base, de même que l'acide citrique. L'acide malique, quand il n'est pas purifié de toute matière extractive, ne peut décomposer entièrement le carbonate de chaux, qu'autant qu'il se trouve en quantité suffisante pour former un bimalate. Quand il est pur, il se sature complétement en présence de la craie. La formation de ce bimalate, qui jouit d'une certaine solubilité dans l'eau, ayant lieu toutes les fois qu'on essaie de saturer l'acide malique impur par la craie, elle offre un moyen facile de l'isoler d'un grand nombre d'acides, tels que l'acide citrique, l'acide tartrique, l'acide paratartrique, l'acide oxalique, qui, dans la même circonstance, forment des sels neutres à peu près insolubles.

L'acide malique reste toujours hydraté, quand il n'est pas combiné avec les bases. Sa composition est exactement semblable à celle de l'acide citrique, d'après M. Liebig. On a donc $C^8 H^4 O^4$ pour l'acide anhydre, et $C^8 H^4 O^4, H^2 O$ pour l'aeide hydraté. On remarquera, relativement à l'acide malique, qu'il n'y a pas d'incertitude sur sa formule, comme il en reste sur celle de l'acide citrique.

La préparation de l'acide malique peut s'exécuter de diverses manières. Donovan fit usage le premier des baies du sorbier des oiseleurs, et parvint à l'obtenir à l'état de pureté, au moyen du malate de plomb qui est, à peu près, insoluble dans l'eau froide, et qui se dissout sensiblement dans l'eau bouillante. Les fruits du sorbier des oiseleurs doivent être récoltés, lorsqu'ils sont presque parvenus à leur maturité. Après les avoir broyés dans un mortier, on en exprime le suc, on le fait bouillir et on le clarifie au blanc d'œuf. On le fait digérer avec de l'oxide de plomb, ou on le mêle avec de l'acétate de plomb. Le dépôt de malate de plomb doit être lavé à plusieurs reprises avec de l'eau froide. On le fait bouillir ensuite avec de l'eau distillée, on filtre la liqueur bouillante, et elle laisse déposer, en se refroidissant, le sel de plomb sous

forme d'aiguilles blanches, brillantes. On réitère le même traitement un grand nombre de fois sur le résidu. On se sert, au lieu d'eau pure, des liqueurs qui ont abandonné le malate de plomb et qui sont encore saturées de ce sel, dès que ces liqueurs ne renferment plus de matière colorante. Pour obtenir des cristaux parfaitement purs, on redissout le sel dans l'eau bouillante, pour le faire cristalliser de nouveau. On le réduit ensuite en poudre fine, on le mêle avec de l'eau, et on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. On filtre pour séparer le sulfure de plomb, et on concentre la dissolution, jusqu'à ce qu'elle soit en consistance de sirop. Elle donne, en se refroidissant, des cristaux irréguliers en aiguilles confuses.

M. Liebig prépare de la manière suivante l'acide malique très-pur. Dans le jus des baies de sorbier bouilli avec du noir animal et filtré, il verse une petite quantité de potasse, afin de former du bitartrate de potasse, en évitant autant que possible un excès d'alcali. Après avoir évaporé, il étend le liquide d'alcool pour précipiter le bitartrate formé. Il distille, pour recueillir l'alcool, jusqu'à ce que le résidu ait pris la consistance de sirop, et il réitère le même traitement par l'alcool pour achever de séparer le mucilage. Le résidu de la seconde distillation, étendu de beaucoup d'eau et mêlé avec de l'acétate de plomb, forme du malate de plomb qui est recueilli, lavé et décomposé par l'hydrogène sulfuré. Pour achever la purification de l'acide, on le concentre, on l'étend d'alcool et on le sature à moitié, par l'ammoniaque. Le bimalate soumis à la cristallisation, sert ensuite à produire du malate de plomb. On peut enfin obtenir l'acide par l'action de l'hydrogène sulfuré sur ce dernier sel.

On peut encore faire usage d'un autre procédé, pour extraire l'acide malique du même suc. Ce procédé consiste à saturer le jus des fruits par du carbonate de chaux, qui forme un bimalate soluble, à ajouter du carbonate de

soude dans la liqueur filtrée, à la faire bouillir pendant quelques minutes avec un lait de chaux qui la dépouille des matières colorantes, à y verser ensuite de l'acétate de plomb, et à décomposer le précipité par l'hydrogène sulfuré. On pourrait aussi mettre en liberté l'acide malique combiné à la chaux, par l'emploi de l'acide sulfurique, et séparer le sulfate de chaux par l'alcool; mais on l'obtiendrait moins pur.

Le suc de la joubarbe, traité de la même manière que le jus des baies de sorbier, fournit pareillement de l'acide malique.

3101. MALATES. L'acide malique contient quatre fois autant d'oxigène que les oxides qui le neutralisent. Il peut former, outre les sels neutres, des sels acides et des sous-sels. Presque tous les malates neutres sont solubles dans l'eau, et beaucoup d'entre eux y sont très-solubles. Ceux qui sont insolubles, ou qui ne sont doués que d'une faible solubilité, se dissolvent mieux à la faveur d'un excès d'acide; tandis qu'en général les malates, très-solubles à l'état neutre, le sont moins à l'état acide. Les malates avec excès de base sont presque tous insolubles, ou peu solubles. On ne sait pas encore bien à quel état de saturation ils se trouvent. Les sels acides paraissent contenir deux fois plus d'acide que les sels neutres.

Les malates neutres de potasse, de soude et d'ammoniaque, sont très-solubles et déliquescens : leurs malates acides sont moins solubles, et cristallisables. La baryte forme avec l'acide malique des combinaisons très-solubles, et dont les dissolutions laissent, par l'évaporation, des masses gommeuses, quand le sel est neutre ou avec excès d'acide; mais le sel basique est insoluble. Le malate neutre de strontiane est très-soluble comme celui de baryte, et on l'obtient sous la même forme; le sel acide de cette base est, au contraire, peu soluble. La même chose a lieu

pour les sels correspondans de protoxide de manganèse. Le peroxide de fer forme un malate neutre incristallisable, soluble dans l'eau et dans l'alcool, déliquescent; et un sous-sel de couleur jaune, insoluble. Le malate de peroxide de mercure est incristallisable : l'eau le décompose en un sel acide qui se dissout, et un sous-sel qui se précipite.

Les malates soumis à l'action du feu se boursouflent, et se décomposent en donnant les produits ordinaires de la distillation des sels à acides végétaux.

Le meilleur moyen de caractériser les malates, consiste à former du malate de plomb, et à constater si le sel obtenu possède les propriétés que nous signalerons plus bas.

Malates de potasse. L'acide malique se trouve quelquefois, dans la nature, combiné avec la potasse. Le sel neutre attire fortement l'eau hygrométrique, et se résout en un liquide. Le sel acide est inaltérable à l'air : l'alcool ne le dissout pas.

Malate de baryte. C'est un sel neutre et anhydre, qui s'obtient en traitant l'acide malique par le carbonate de baryte. La saturation est difficile et imparfaite. Mais, quand on évapore la liqueur, le sel neutre se dépose en croûtes blanches, sans apparence de cristallisation. Elles sont insolubles dans l'eau froide ou bouillante.

Le malate acide de baryte est, au contraire, très-soluble.

Malates de chaux. 1 p. du sel neutre se dissout dans 147 p. d'eau à 12°, et dans 65 p. d'eau bouillante. La dissolution saturée à chaud dépose, en se refroidissant, de petits grains cristallins. Sa saveur ressemble beaucoup à celle du salpêtre. Il est assez fusible pour se liquéfier, en une masse d'aspect résineux, dans sa dissolution bouillante. D'après Grottus, il se dissout facilement dans de l'eau déjà chargée d'autres sels, tels que le chlorure de sodium, le chlorure de calcium, le nitrate de potasse, l'hydrochlorate d'ammoniaque, etc.

La dissolution de malate de chaux tiède, laisse précipiter un sous-sel double, par l'addition d'un peu de potasse. Il reste dans la liqueur un sursel, qui se dessèche en une masse gommeuse.

Le bimalate de chaux se dissout dans 50 fois son poids d'eau à 12°. Il cristallise en prismes à six pans, dont deux opposés sont plus larges, terminés par un sommet en biseau. Il est insoluble dans l'alcool ; on en trouve dans un assez grand nombre de plantes, entre autres, dans la joubarbe. Mais, quand on le retire des plantes, il est mêlé de matières extractives qui lui permettent difficilement de cristalliser.

Malate de magnésie. On rencontre aussi quelquefois dans la nature végétale, du malate de magnésie. Le sel neutre forme des cristaux qui ne s'altèrent pas par leur exposition à l'air, et se dissolvent dans 28 fois leur poids d'eau. Un excès d'acide le rend déliquescent. La potasse en précipite un sous-sel double. Ce sel, bien desséché, renferme MgO, $C^8 H^4 O^4$, $H^2 O$. Quand il est cristallisé, il contient, en outre, $H^8 O^4$, qui peuvent s'en séparer à 150°.

Malate d'alumine. Il est soluble dans l'eau, et devient gommeux, quand on le concentre par l'évaporation. L'ammoniaque versée dans sa dissolution n'y produit pas de précipité. Ce fait est une conséquence d'un principe général (1649) dont on a déjà fait plusieurs fois l'application. De même, l'oxide de cuivre n'est précipité qu'en partie par la potasse, de sa combinaison avec l'acide malique, et le peroxide de fer ne l'est pas du tout.

Malate de zinc. Le malate neutre de zinc cristallise en prismes tétraèdres. 1 p. de ce sel exige pour se dissoudre 55 p. eau froide, et beaucoup moins d'eau bouillante. Mais l'eau bouillante le décompose en sous-sel, et en sel acide. Chauffé à 100°, il perd 10 pour 100 d'eau, en devenant opaque sans se déformer. Une chaleur de 120° lui en

enlève encore autant, et il reste alors une poudre anhydre cohérente qui est le sel neutre sec. Le sel hydraté contient 6 atomes d'eau. Si l'on continue d'élever la température, il se décompose.

Ce sel renferme

1 at. acide malique	—	718,24	ou bien 58,80	} 100
1 at. oxide zinc	—	503,32	51,20	
1 at. sel desséché à 120	—	1221,56		

Le bimalate de zinc cristallise facilement en beaux octaèdres à base carrée, réguliers. Il contient une quantité d'eau, dont l'oxigène est double de celui que contient la base. Il fond dans son eau de cristallisation, quand on le chauffe, se tuméfie ensuite et dégage des vapeurs.

Le sous-sel que produit le sel neutre, quand on le décompose par l'eau bouillante, se présente sous forme de poudre blanche.

Malate de plomb. Il se dissout à peine sensiblement dans l'eau froide ; l'eau bouillante en prend une certaine quantité qu'elle abandonne, pendant le refroidissement, en paillettes blanches et brillantes. Précipité dans des liqueurs froides, il paraît d'abord pulvérulent; mais il prend spontanément, et surtout à l'aide d'une légère chaleur, un aspect cristallin. La température de l'eau bouillante suffit pour le fondre, et il devient alors plus difficile à dissoudre dans l'eau. Pour en saturer l'eau bouillante, il faut donc l'ajouter par petites portions et à l'état de poudre fine. On ignore s'il est anhydre. Le sel anhydre serait formé de

1 at. oxide de plomb	1394,50	ou bien 66,0
1 at. acide malique	718,24	34,0
	2112,74	100,0

Ce qui s'éloigne peu des analyses connues du sel desséché.

Le malate de plomb forme, avec celui d'ammoniaque, un sel double, soluble et incristallisable, et avec celui de zinc un sel insoluble que l'on obtient en mêlant des dissolutions d'acétate de plomb et de malate de zinc.

Malate d'argent. En mêlant les dissolutions de nitrate neutre d'argent et de bimalate d'ammoniaque, on obtient un précipité de malate d'argent neutre, qui est grenu, d'un blanc éclatant, et qui devient jaune par une forte dessiccation. Chauffé, après dessiccation, il fond et se décompose en se boursouflant un peu et répandant une odeur empyreumatique. Il reste de l'argent métallique. Ce sel est soluble dans l'eau bouillante, mais il éprouve en même temps une réduction, et il se dépose de l'argent métallique.

ACIDE MALÉIQUE.

Vauquelin, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 6, p. 337.
Braconnot, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 8, p. 149.
Lassaigne, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 11, p. 93.
Pelouze, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 55, p. 72.

3111. Pour obtenir cet acide, il suffit de distiller l'acide malique à 200°. Il se dégage un liquide, qui cristallise bientôt et qui consiste entièrement en acide maléique.

Les cristaux qui se forment sont hydratés, mais vers 160°, ils perdent leur eau, et se convertissent en acide maléique anhydre. Chauffés à une température intermédiaire entre 130 et 160°, ils perdent encore de l'eau, pourvu que celle-ci soit immédiatement soustraite à l'action du résidu; car dans le cas où elle peut retomber sur lui, l'acide maléique se convertit en acide paramaléique.

L'acide maléique forme des cristaux en prismes obliques, inaltérables à l'air. Sa saveur est d'une acidité très-prononcée, accompagnée d'une sensation nauséabonde très-désagréable. Il entre en fusion à 135°, et cristallise par le refroidissement, en une masse nacrée, formée d'aiguilles

divergentes. Vers 160°, il bout et se sublime sous forme de minces aiguilles. Projeté sur des charbons ardens, il répand une fumée blanche, acide, et suffocante. Il se dissout dans le double de son poids d'eau à 10°. Il est très-soluble dans l'alcool anhydre.

La dissolution d'acide maléique ne précipite pas l'eau de chaux, et forme dans la dissolution d'acétate de plomb des flocons blancs qui deviennent, peu à peu, demi-transparens, et semblables à de l'amidon cuit. Délayés dans l'eau et jetés sur un filtre, ils diminuent peu à peu de volume, et se trouvent convertis, au bout de quelque temps, en aiguilles brillantes et nacrées.

L'acide maléique hydraté renferme

8 at. carbone	306,0	—	41,84
4 at. hydrogène	25,0	—	3,41
4 at. oxigène	400,0	—	54,75
$C^8 H^2 O^3 + H^2 O =$	731,0		100,00

Dans cet état, il serait isomérique avec l'acide citrique anhydre. Mais on peut lui ôter son eau, et alors il ne ressemble plus à l'acide citrique ordinaire.

L'acide maléique sec existe non seulement dans les sels, mais il peut s'obtenir par de simples distillations lentes, où l'on a soin de recueillir à part les derniers produits. On arriverait plus aisément, sans doute, en faisant usage d'acide phosphorique anhydre, pour s'emparer de l'eau. L'acide anhydre fond vers 57° et bout à 276°. Il est bien plus altérable que l'acide hydraté, et dès qu'on le chauffe un peu au-delà de son point d'ébullition, il fournit des gaz et se colore.

Il renferme

8 at. carbone	306,08	—	49,45
2 at. hydrogène	12,50	—	2,02
3 at. oxigène	300,00	—	48,53
	618,58		100,00

MALÉATES. Ces sels ont été peu étudiés. Quand ils sont neutres, l'acide renferme trois fois plus d'oxigène que la base. Ces sels, généralement solubles, ressemblent aux succinates dans leurs principales réactions.

Maléate de potasse. Il cristallise en feuilles de fougères, et attire légèrement l'humidité de l'air.

Maléate de baryte. Ce sel est médiocrement soluble, et cristallise en paillettes brillantes. Il se précipite d'abord lorsque l'on mêle du chlorure de barium et du maléate de potasse; puis il se redissout et cristallise enfin sur les parois du vase. Quand on verse de l'acide maléique dans de l'eau de baryte, il se forme un précipité blanc, qui se change, en quelques instans, en paillettes cristallines. Un excès d'eau de baryte redissout le précipité.

Maléate de chaux. Il forme de petites aiguilles, peu solubles, inaltérables à l'air. Toutefois, une dissolution concentrée de chlorure de calcium ne trouble pas le maléate de potasse; le mélange ne laisse déposer le maléate de chaux qu'au bout de quelques jours. Uue fois formé, ce sel se redissout difficilement.

Maléate de plomb. Il est un peu soluble. Nous avons déjà parlé des phénomènes que présente ce sel, quand il est produit par double décomposition. Nous ajouterons, ici, que lorsqu'on verse l'acétate de plomb dans une dissolution très-étendue d'acide maléique, on obtient au bout de quelques minutes un précipité blanc, en lames brillantes et micacées. C'est avec des dissolutions concentrées et avec un excès d'acétate de plomb que la liqueur se prend en une masse tremblante semblable à l'empois, qui se change peu à peu elle-même en cristaux micacés, comme les précédens.

Le maléate de plomb cristallisé renferme 15,5 pour 100 d'eau de cristallisation, d'après M. Pelouze, qui lui donne pourtant la formule suivante :

1 at. acide maléique	618,5	—	26,3
1 at. oxide de plomb	1395,0	—	59,3
6 at. eau	337,5	—	14,4
	2351,0		100,0

ACIDE PARAMALÉIQUE.

Braconnot, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 8, p. 149.
Lassaigne, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 11, p. 93.
Pelouze, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 55, p. 72.

3112. Cet acide se forme en petite quantité, toutes les fois qu'on distille l'acide malique; mais, sa quantité augmente beaucoup, si l'on chauffe long-temps cet acide à une température de 150°, environ.

On peut le produire aussi au moyen de l'acide maléique. Il suffit pour cela de chauffer long-temps ce dernier à 135°, ou même de le faire bouillir long-temps dans un tube long et étroit, de manière que l'eau qui se dégage soit forcée de retomber, sans cesse, sur l'acide.

L'acide paramaléique cristallise en prismes larges, incolores, hexaèdres ou rhomboïdaux, striés et généralement assez déliés. Son point de fusion est placé à une température élevée, et il ne se volatilise qu'au dessus de 200°.

Il exige environ deux cents parties d'eau pour se dissoudre. Sa saveur est franchement acide.

Le paramaléate de potasse cristallise en lames prismatiques, radiées; il est très-soluble. Il en est de même des paramaléates de soude et d'ammoniaque.

Les paramaléates de chaux, de baryte et de strontiane sont solubles; aussi, l'acide paramaléique ne précipite-t-il pas les dissolutions aqueuses de ces bases.

Le paramaléate de peroxide de fer est, au contraire, insoluble. C'est un précipité de couleur chamois, analogue au succinate de cette base.

Le paramaléate de cuivre, insoluble aussi, est un précipité d'un beau vert.

Le paramaléate de plomb peut s'obtenir par double décomposition, ou même en versant une dissolution d'acide paramaléique dans un sel de plomb. Cet acide forme à froid, dans l'acétate de plomb, un précipité qui ne cristallise pas comme le maléate. A chaud, le précipité se dissout, et cristallise confusément par le refroidissement.

Le paramaléate de plomb possède, non seulement la même composition fondamentale que le maléate, mais encore il contient la même quantité d'eau de cristallisation.

L'acide paramaléique précipite le nitrate d'argent, et forme un sel remarquablement insoluble. Une partie d'acide, dissoute dans 200,000 parties d'eau, forme un trouble très-sensible dans le nitrate d'argent. Le précipité se dissout parfaitement dans l'acide nitrique. Aussi, bien que l'acide paramaléique soit déjà fort sensible aux sels d'argent, les paramaléates solubles le sont davantage encore.

L'acide paramaléique cristallisé contient de l'eau, et se représente par $C^8 H^2 O^3, H^2 O$.

L'acide paramaléique anhydre, tel qu'il existe dans les sels, contient $C^8 H^2 O^3$.

Dans les deux cas, il a donc la même composition que l'acide maléique.

Acide méconique.

Séguin, *Ann. de chim.*, t. 92, p. 225.
Sertuerner, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 5, p. 21.
Vogel, *Journ. de pharm.*, t. 6, p. 179.
Robinet, *Idem*, t. 11, p. 370.
Petit, *Idem*, t. 13, p. 170.
R. Hare, *Idem*, t. 14, p. 65.
Robiquet, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 51, p. 225, et t. 53, p. 425.
Liebig, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 54, p. 26.

3113. L'acide méconique se trouve dans l'opium où il a été

signalé d'abord par Séguin en 1804. M. Sertuerner, qui le reconnut de son côté en 1805, lui a ensuite donné le nom qu'il porte. Il est resté long-temps confondu avec deux acides qui résultent de sa décomposition opérée par l'eau bouillante et par la distillation sèche.

La composition de l'acide méconique a été déterminée par M. Liebig, qui l'a trouvé composé de

C^{14}	535,06	—	42,46
H^4	25,00	—	1,98
O^7	700,00	—	55,56
	1260,00		100,00

L'acide méconique cristallisé est inaltérable à l'air. Soumis à une température de 100 ou 120°, il perd 21,5 pour 100 de son poids. Mais il n'abandonne pas seulement son eau, car à cette température, il dégage déjà de l'acide carbonique, et il est en partie décomposé. L'acide devient, peu à peu, blanc et opaque. Cet effet est très-prompt, quand on porte la température jusqu'à 110 ou 120°; ce qui détermine une prompte formation de vapeur d'eau, sous l'influence de laquelle il éprouve cette décomposition partielle. Une fois que la dessiccation qu'il peut subir est achevée, il cesse de se décomposer. Mais cet effet se reproduit, si on le met en contact avec une nouvelle quantité d'eau. Quand l'acide méconique s'altère, sous l'influence de l'eau, en perdant de l'acide carbonique, il passe à l'état d'acide métaméconique. Dans la dessiccation de l'acide méconique, il se forme peu de ce nouvel acide. L'acide méconique desséché, redissous dans l'eau, cristallise presque en entier, avec sa transparence ordinaire et sous sa forme première.

L'acide méconique desséché se détruit entièrement, quand on porte la température à un degré suffisant. Il distille d'abord un acide particulier auquel on a donné le nom d'acide pyro-méconique. Il est accompagné d'un peu d'eau et d'acide acétique, et il est fort peu

coloré dans les premiers momens. Il passe ensuite à la distillation une huile qui se fige; il se dégage un peu d'acide carbonique et très-peu de gaz inflammable. A la fin de l'opération, il se sublime à la voûte de la cornue quelques aiguilles ramifiées et d'un blanc mat, d'un second acide particulier peu fusible et peu soluble, sur les propriétés duquel on ne s'est pas arrêté. Ces cristaux disparaissent, si on laisse s'accroître la chaleur dans l'appareil distillatoire.

L'acide méconique se dissout très-bien dans l'eau, surtout à chaud. 1 p. de cet acide n'exige pas plus de 4 parties d'eau chaude pour se dissoudre. La liqueur qui en résulte, soumise à une ébullition soutenue, devient peu à peu jaunâtre, puis rouge brun foncé. Il se dégage, en même temps, de l'acide carbonique, et l'acide méconique se convertit en acide métaméconique, sur lequel l'eau n'a plus d'action destructive. Ce changement peut se produire par la chaleur du bain-marie maintenue pendant plusieurs jours de suite. Le nouvel acide se précipite pendant le refroidissement. Il se produit mieux encore, quand on fait bouillir un méconate avec un acide capable de le décomposer en s'emparant de sa base.

Les cristaux d'acide méconique sont des écailles blanches transparentes et micacées. A froid, ou à une douce chaleur, les acides hydrochlorique et sulfurique ne l'altèrent pas. L'acide nitrique peu étendu le détruit, et produit de l'acide oxalique.

Quand on a l'intention de se procurer l'acide méconique renfermé dans l'opium, on traite, suivant le procédé de M. W. Gregory pour l'extraction de la morphine, l'infusion d'opium faite avec de l'eau aiguisée d'acide sulfurique, par la quantité de chlorure de calcium convenable pour précipiter les alcides sulfurique et méconique en combinaison avec la chaux. On lave le dépôt d'abord avec de l'eau, et ensuite avec de l'alcool bouillant. On en délaie

ensuite 10 parties dans 100 parties d'eau que l'on chauffe à 90° environ. On y ajoute, peu à peu, en agitant vivement, autant d'acide hydrochlorique pur qu'il en faut pour dissoudre le méconate de chaux, qui forme la majeure partie du précipité. Il reste du sulfate de chaux. On verse immédiatement la liqueur sur un filtre lavé à l'acide hydrochlorique, et elle dépose en se refroidissant beaucoup de cristaux légers et brillans de biméconate de chaux. On les presse dans une toile, on les redissout à chaud, on y ajoute 5 parties d'acide hydrochlorique. On chauffe encore quelques instans, en évitant d'élever la chaleur jusqu'à 100°. On laisse ensuite refroidir, et il se dépose des cristaux d'acide méconique. Quelquefois, ils sont mêlés de biméconate de chaux plus léger et, souvent, plus blanc. Il faut alors recommencer le traitement par l'acide hydrochlorique, ou séparer les cristaux du sel calcaire par la lévigation.

Pour purifier l'acide méconique de la matière colorante, M. Robiquet conseille de le broyer, de le saturer par une dissolution étendue de potasse caustique, de dissoudre à chaud, dans une petite quantité d'eau, le méconate de potasse, de laisser refroidir et d'exprimer le magma qui en résulte. On dissout ensuite le sel, de nouveau, pour le faire encore cristalliser; et on le décompose, comme le méconate de chaux, par l'acide hydrochlorique.

Les autres procédés en usage pour l'extraction de la morphine, sont moins avantageux quand on veut obtenir l'acide méconique. Cependant, on peut s'en procurer par le traitement des résidus.

Quand on fait bouillir l'infusion d'opium avec la magnésie caustique, l'acide méconique forme avec cette base un sous-sel insoluble. Quand on verse de l'ammoniaque dans l'infusion, l'acide méconique forme un sel double de chaux et d'ammoniaque, dont la majeure partie se précipite, et une partie en reste dissoute.

L'acide méconique a été préconisé contre le ver solitaire.

3114. Méconates. L'histoire des méconates est très-obscure, à cause des acides différens que l'on a confondus en un seul. Ces sels peuvent être à l'état neutre, à l'état de sels acides, et à l'état de sous-sels. Les méconates acides retiennent avec beaucoup de force la base avec laquelle ils sont combinés, et les acides puissans ne la leur enlèvent qu'avec difficulté.

Un des caractères les plus frappans de l'acide méconique et des méconates, est de former avec le peroxide de fer un sel d'un beau rouge extrèmement intense. L'action de la chaleur, de l'acide sulfureux ou du protoxide d'étain détruisent cette couleur; mais l'oxidation produite par l'air, et plus promptement par l'acide nitrique, la fait reparaître.

Les méconates de potasse et d'ammoniaque perdent de leur solubilité par un excès d'acide; mais les méconates de baryte, strontiane, chaux, oxide de plomb, etc., sont peu solubles ou insolubles dans l'eau quand ils sont neutres, et deviennent notablement solubles par un excès d'acide. Les méconates sont, en général, insolubles dans l'alcool, et l'on peut préparer le méconate de soude en le précipitant d'une infusion alcoolique d'opium par l'acétate de soude dissous dans l'alcool. On peut l'obtenir aussi en faisant digérer le méconate de baryte avec le sulfate de soude en dissolution.

Méconate de plomb. Ce sel est anhydre et sensiblement insoluble dans l'eau. L'hydrogène sulfuré, en agissant sur le méconate de plomb en suspension dans l'eau, en met l'acide en liberté.

Méconate d'argent. Quand on verse dans une dissolution d'acide méconique du nitrate d'argent, et qu'on ajoute un peu plus d'acide nitrique qu'il n'en faut, pour dissoudre le précipité de méconate d'argent, il suffit de

chauffer un peu, pour le convertir en cyanure d'argent. La liqueur, d'abord limpide, offre une vive réaction sans dégagement d'acide nitreux, et se remplit de flocons épais de cyanure. La liqueur surnageant retient de l'oxalate d'argent, que l'on peut en précipiter par une addition ménagée d'ammoniaque. M. Liebig, à qui est due cette curieuse observation, remarque qu'un excès d'acide nitrique donnerait beaucoup d'oxalate et point de cyanure.

ACIDE MÉTAMÉCONIQUE.

3115. Il est moins soluble que l'acide méconique. Ses cristaux sont durs et grenus, et ne se dissolvent que dans au moins seize fois leur poids d'eau. L'acide hydrochlorique ne l'altère point; l'acide sulfurique ne le détruit qu'après une ébullition prolongée; l'acide nitrique le convertit en acide oxalique.

Il donne à la distillation de l'acide pyroméconique.

L'acide métaméconique rougit fortement les sels de peroxide de fer comme l'acide méconique. Il forme, avec la potasse et l'ammoniaque, des sels neutres peu solubles dans l'eau; ils le sont davantage avec un excès d'acide.

Pour préparer l'acide métaméconique, il faut décomposer à la température de l'ébullition, le méconate de potasse ou de chaux par l'acide hydrochlorique. On l'obtient ainsi beaucoup moins souillé de matière colorante qu'il ne l'est quand on décompose, dans l'eau, l'acide méconique libre. On le décolore par le noir animal purifié.

L'acide métaméconique est anhydre; il renferme, d'après M. Liebig,

24 at. carbone	917,24	—	46,62
8 at. hydrogène	49,87	—	2,53
10 at. oxigène	1000,00		50,85
	1967,11		100,00

Cet acide se forme donc d'après une réaction très-simple ; car si l'on retranche de

1 at. acide méconique	C^{14} H^4 O^7
1 at. acide carbonique	C^2 O^2
il reste 1/2 at. acide métaméconique	C^{12} H^4 O^5

Du reste, cet acide a été à peine examiné dans ses rapports avec les bases.

ACIDE PYROMÉCONIQUE.

3116. L'acide pyroméconique se fond entre 120 et 125° ; il coule alors comme de l'huile. Il est entièrement volatil à une douce chaleur. Il est soluble dans l'eau, et encore plus dans l'alcool. Il se comporte avec les acides hydrochlorique, sulfurique et nitrique comme l'acide paraméconique.

L'acide pyroméconique partage avec l'acide méconique, l'acide paraméconique, et même l'acide qui se distille dans les derniers momens de la décomposition au feu de l'acide méconique, la propriété de colorer en rouge les sels de peroxide de fer. Les pyroméconates sont généralement solubles dans l'eau.

Les acides méconique et paraméconique donnent environ 1/5 de leur poids en acide pyroméconique. On le purifie en le comprimant fortement, et pendant un certain temps, dans du papier joseph, et en le faisant cristalliser après l'avoir dissous dans l'eau.

Le travail de M. Robiquet a appris à distinguer les acides méconique, paraméconique et pyroméconique qui, auparavant, étaient confondus par les chimistes. Il en résulte qu'on croyait souvent extraire l'acide méconique proprement dit, en soumettant à la distillation des matières qui en

contenaient, tandis que l'on obtenait véritablement de l'acide pyroméconique dont les propriétés sont bien différentes.

L'acide pyroméconique hydraté paraît formé de

C^{20}	765,2	—	54,07
H^{8}	50,0	—	3,53
O^{6}	600,0	—	42,40
	1415,2		100,00

L'acide anhydre renfermerait, de son côté :

C^{20}	—	765,2	58,7
H^{6}	—	37,5	2,9
O^{5}	—	500,0	38,4
		1302,7	100,0

Cet acide forme avec l'oxide de plomb un sel neutre, insoluble et anhydre, qui contient

1 at. acide pyroméconique	1302,7	—	48,3
1 at. protoxide de plomb	1395,0	—	51,7
	2697,7		100,0

La production de l'acide pyroméconique rentre dans les règles déjà posées à cet égard; elle se représente, en effet, par les formules suivantes :

1 atome C^{14} H^{4} O^{7} acide méconique
moins C^{4} O^{4} acide carbonique

1/2 atome C^{10} H^{4} O^{3} acide pyroméconique.

Si on veut faire dériver l'acide pyroméconique de l'acide métaméconique, se sera encore la même chose; car on aura

1 atome C^{24} H^{8} O^{10} acide métaméconique.
moins C^{4} O^{4} acide carbonique

1 atome C^{20} H^{8} O^{6} acide pyroméconique.

Observons, en terminant, que l'acide pyroméconique

hydraté paraît être isomérique avec l'acide pyrocitrique sec, et avec l'acide pyromucique hydraté.

ACIDE TANNIQUE OU TANNIN.

DEYEUX, *Journ. de phys.*, t. 42, p. 401.
SÉGUIN, *Ann. de chim.*, t. 20, p. 15.
PROUST, *Ann. de chim.*, t. 25, p. 225.
VAUQUELIN, *Ann. de chim.*, t. 25, p. 35, p. 32; t. 46, p. 321.
H. DAVY, *Philosophical transactions*, 1803.
TROMMSDORF, *Ann. de chim.*, t. 55, p. 191.
CHEVREUL, *Encycl. méthod.*, t. 6, p. 230.
BOUILLON-LAGRANGE, *Ann. de chim.*, t. 56, p. 172.
CADET, *Journal de physiq.*, t. 3, p. 101.
BERZÉLIUS, *Ann. de chim.*, t. 94, p. 318, et *Ann. de ch. et de phys.*, t. 37, p. 385.
PELLETIER et CAVENTOU, *Ann. de chim. et de phys*, t. 15, p. 337.
LAUBERT, *Journ. de pharm.*, t. 4, p. 65.
PELOUZE, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 54, p. 337.

3117. Sous es noms d'acide tannique, ou de tannin, on désigne une substance qui joue un rôle essentiel dans les opérations du tannage; c'est elle qui se combine à la peau et qui la rend imputrescible. C'est encore le tannin qui, en s'unissant au peroxide de fer, donne une couleur noire, et forme ainsi la base de l'encre et des teintures en noir. Les substances tannantes ont fait l'objet d'un grand nombre de recherches entreprises par des chimistes d'une haute habileté, sans que l'on soit parvenu à en extraire du tannin assez pur, pour qu'il ait pris la forme cristalline.

Le caractère que l'on regarde comme essentiel au tannin, est la propriété qu'il possède de précipiter la gélatine de sa dissolution, en formant avec cette matière un

composé insoluble. Mais comme ce précipité peut entraîner des corps étrangers, et que la gélatine est précipitée par des substances évidemment distinctes, ce caractère ne peut servir à définir le tannin pur.

On a beaucoup de peine à isoler l'acide tannique, par cela même qu'il ne cristallise pas, et qu'il se combine facilement avec les composés basiques et avec les composés acides. Cette difficulté explique pourquoi l'on a présenté comme bien distinctes plusieurs variétés de tannins naturels, quoiqu'il soit assez vraisemblable qu'ils ne doivent qu'à un principe unique les propriétés qui les caractérisent.

Le nom de tannin étant appliqué à toutes les substances capables de précipiter la gélatine, et de donner avec les sels de peroxide de fer un précipité vert ou bleu noir, on fait deux classes de tannins parmi ceux que nous trouvons tout formés dans les plantes. L'une précipite en bleu plus ou moins pourpré, les sels de peroxide de fer, tandis que les mêmes sels forment avec l'autre espèce un précipité verdâtre. On range dans la première de ces deux classes, le tannin de l'écorce de chêne et de la noix de galle; et dans la deuxième celui de quinquina, de cachou, de gomme kino, des écorces de pin et de sapin. La justesse de cette distinction, fondée sur la couleur du tannate de peroxide de fer, laisse à désirer, car le même tannin peut précipiter les sels de peroxide de fer en vert, sous une influence alcaline, et les précipiter en bleu ou en violet, sous l'influence des acides.

Outre les tannins qui font partie des plantes, il existe des substances d'apparence charbonneuse, observées d'abord par M. Hatchett et étudiées ensuite par M. Chevreul, que l'on obtient en traitant par l'acide nitrique ou l'acide sulfurique, certains produits d'origine organique, et qui précipitent aussi la dissolution de colle animale. On les appelle tannins artificiels. Mais il serait déplacé,

dans l'état présent de la chimie organique, de confondre de tels produits avec les tannins naturels.

Le tannin se rencontre dans un grand nombre de plantes et dans des organes divers, mais principalement dans l'écorce des arbres.

D'après H. Davy, on trouve dans 100 parties des matières suivantes, les quantités d'extrait ou de tannin exprimées dans ce tableau :

	Extrait.	Tannin.
Noix de galles.	37,5 à	27,4
Ecorce de chêne entière. . . , .	12,7	6,3
Ecorce entière de marronier d'Inde. .	11,0	4,3
Ecorce d'orme entière.		2,7
Ecorce de saule ordinaire.		2,2
Ecorce int. blanche des vieux chênes. .	22,5	15,0
— — — des jeunes chênes.	23,1	16,0
— — — du marron. d'Inde.	18,5	15,2
Ecorce intérieure colorée des chênes.	10,0	4,0
Sumac de Sicile.	34,3	16,2
Sumac de Malaga.	32,5	10,4
Thé souchong.	32,5	10,0
Thé vert.		8,5
Cachou de Bombay.		54,3
Cachou du Bengale.		48,1

3118. L'acide tannique n'ayant pas été obtenu dans un état qui permette de le regarder comme absolument pur, nous allons donner les divers procédés qui ont été imaginés pour sa préparation. Ils peuvent mettre sur la voie pour arriver à un résultat meilleur. L'acide tannique le plus pur que l'on sache préparer, s'obtient donc par les procédés suivans.

On filtre, à travers un linge grossier, une infusion chaude et concentrée de noix de galle, et on exprime la masse. La liqueur qui passe est trouble, et ne pourrait être clarifiée par la filtration. On la mêle avec une petite quantité

d'acide sulfurique étendu, et on remue bien. Il se forme un léger précipité qui entraîne les substances qui troublaient la liqueur, en sorte qu'il est facile de la rendre limpide par filtration. On y ajoute une dissolution de carbonate de potasse, avec précaution, jusqu'à ce qu'elle ne produise plus de précipité. Ce précipité consiste en tannate de potasse, qu'on recueille sur un filtre, et qu'on lave avec de l'eau aussi froide que possible. On le dissout dans de l'acide acétique étendu et bouillant, et on abandonne la liqueur au refroidissement : il se produit un dépôt brun contenant de l'acide acétique. On traite la dissolution filtrée par le sous-acétate de plomb, et le précipité qui se forme est lavé, délayé dans l'eau pendant qu'il est encore humide, et décomposé par un courant d'hydrogène sulfuré. Le liquide que l'on obtient est évaporé dans le vide au dessus d'un vase contenant du carbonate de potasse. Le tannin reste sur le vase en écailles gommeuses, d'un jaune clair, transparentes et fendillées. Il est encore souillé d'un peu d'acide gallique et de matière brune. En le traitant successivement, après l'avoir réduit en poudre, par de petites quantités d'éther, on dissout l'acide gallique. Le résidu mis en contact avec la quantité d'éther sulfurique nécessaire, se dissout presque entièrement, et laisse une combinaison insoluble de tannin et de matière brune. La dissolution ne doit contenir que de l'acide tannique. Il est incolore.

On peut encore extraire le tannin de la noix de galle, de la manière suivante. On en prépare une infusion, on la filtre, et on y verse de l'ammoniaque, jusqu'à ce qu'elle ne soit plus que légèrement acide; on y ajoute alors du chlorure de barium dissous, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. On laisse déposer, dans un flacon plein et bouché, la liqueur où s'est formé le gallate de baryte. On décante, on filtre le dépôt, et on le lave à l'eau froide.

L'air le rend un peu grisâtre. Mais l'acide acétique, en dissolvant le tannate de baryte, laisse sans la dissoudre, la matière gris-vert qui s'est formée aux dépens d'une petite quantité d'acide tannique détruite par l'air. La dissolution est traitée par le sous-acétate de plomb, et le précipité est décomposé par l'hydrogène sulfuré.

Pour obtenir le tannin du quinquina, on en fait digérer cette écorce concassée, avec de l'eau acidulée. L'acide entre en combinaison avec les bases végétales, qui se trouvent dans l'écorce, et le tannin mis en liberté se dissout. En traitant la liqueur par le carbonate de potasse ou la magnésie hydratée, on obtient un précipité de tannate de ces bases. On lave le précipité, on y verse de l'acide acétique, qui laisse sans la dissoudre une matière rougeâtre; on filtre la dissolution, on la mêle avec du sous-acétate de plomb qui en précipite un tannate de plomb que l'on traite par l'hydrogène sulfuré, pour mettre en liberté l'acide tannique. On évapore la solution filtrée du tannin à l'abri du contact de l'air, et il reste sali par un peu de matière colorée dont on le débarrasse en le redissolvant dans une petite quantité d'eau.

On peut extraire le tannin du cachou, en le précipitant de la dissolution aqueuse de cet extrait, par une quantité convenable d'acide sulfurique concentré, avec lequel il se combine. On lave ce composé avec de l'acide sulfurique étendu, on le dissout ensuite dans l'eau, et on sature l'acide sulfurique, au moyen du carbonate de plomb.

Pour retirer le tannin de la gomme kino, on le précipite de sa dissolution dans l'eau, à l'état de combinaison avec l'acide sulfurique. On lave avec un peu d'eau froide le précipité obtenu, on le dissout dans l'eau bouillante, on filtre la liqueur refroidie, et on sature l'acide sulfurique par l'eau de baryte, ajoutée peu à peu, jusqu'à ce que la dissolution filtrée ne manifeste plus aucun trouble avec le chlorure de barium acide. Il ne reste plus ensuite qu'à évaporer la liqueur claire dans le vide.

L'écorce intérieure du pin et du sapin fournit une infusion qui, quand elle est fraîche, forme avec les sels de peroxide de fer un précipité bleu-noir, et une liqueur d'un vert foncé. Traitée par l'acétate de plomb, cette infusion produit un précipité de tannate de plomb dont l'acide colore en vert les sels de peroxide de fer.

Nous avons dû faire connaître ces divers procédés donnés ou modifiés par M. Berzélius, à cause du parti que l'on en peut tirer dans des études analytiques. Mais, en ce qui touche la préparation du tannin, il faut avoir recours au procédé de M. Pelouze entrevu par M. Laubert, il y a quelques années. Ce procédé repose sur le traitement direct de la noix de galles par l'éther.

M. Laubert mettait, par exemple, deux onces de noix de galle en infusion dans quatre onces d'éther pendant vingt-quatre heures. Le produit filtré et évaporé à sec lui donnait, par l'évaporation, du tannin contenant un peu d'acide gallique. En reprenant la même noix de galle par l'éther, on obtenait du tannin plus pur.

3119. M. Pelouze emploie l'appareil que MM. Robiquet et Boutron ont appliqué à la préparation de l'amygdaline. Il consiste en une allonge longue et étroite reposant sur une carafe ordinaire, et terminée à sa partie supérieure par un bouchon de cristal.

On introduit d'abord une mèche de coton dans la douille de l'allonge, et par dessus de la noix de galle réduite en poudre fine. On comprime légèrement cette poudre, et lorsque son volume est égal à la moitié de la capacité de l'allonge, on achève de remplir celle-ci avec de l'éther sulfurique du commerce, on bouche imparfaitement l'appareil et on l'abandonne à lui-même.

Le lendemain, on trouve dans la carafe deux couches bien distinctes de liquide; l'une, très-légère et très-fluide, occupe la partie supérieure; l'autre, beaucoup plus dense, de couleur légèrement ambrée, d'un aspect sirupeux,

reste au fond du vase. On ne cesse d'épuiser la poudre de noix de galle que lorsqu'on s'est assuré que le volume de ce dernier liquide n'augmente plus sensiblement. Alors, on verse les deux liqueurs dans un entonnoir, dont on tient le bec bouché avec le doigt. On attend quelques instans, et lorsque les deux couches se sont formées, on laisse tomber la plus pesante dans une capsule, on met l'autre de côté pour la distiller, et en retirer l'éther qui en constitue la majeure partie. On lave à plusieurs reprises le liquide dense avec de l'éther sulfurique pur, et on le porte ensuite dans une étuve, ou sous le récipient d'une machine pneumatique. Il s'en dégage d'abondantes vapeurs d'éther et un peu de vapeur d'eau; la matière augmente considérablement de volume, et laisse un résidu spongieux, non cristallin, très-brillant, quelquefois incolore, mais plus souvent d'une teinte légèrement jaunâtre.

C'est du tannin aussi pur qu'on ait pu l'obtenir, dont l'astringence est extrême et sans aucun mélange de saveur amère.

Le liquide qui surnage le tannin sirupeux, n'a été soumis qu'à un petit nombre d'essais; il est principalement formé d'éther, d'eau, d'acide gallique et d'un peu de tannin, et contient, en outre, des matières indéterminées.

De 100 parties de noix de galle, on retire 35 à 40 parties de tannin, par le procédé qui vient d'être indiqué.

Par les autres procédés, les divers agens servant à son extraction, peuvent lui faire subir une modification plus ou moins profonde, car le tannin est l'un des corps les moins stables que l'on connaisse. L'air seul suffirait pour l'altérer pendant les manipulations un peu longues que ces procédés exigent. Enfin, le tannin est accompagné, dans les végétaux, de matières colorantes dont il est difficile, ou même impossible, de le débarrasser complétement une fois qu'on en a opéré la dissolution. Le procédé de M. Pelouze ne présente aucun de ces in-

conveniens, car, non-seulement, on n'emploie ni acides ni alcalis, mais on n'opère même pas sur une dissolution de noix de galle.

Lorsqu'on substitue à l'éther aqueux de l'éther anhydre et de la noix de galle bien desséchée, on n'obtient pas de tannin. Quand, d'une autre part, on agite du tannin sec avec de l'éther distillé sur du chlorure de calcium, il s'en dissout une très-petite quantité, et tout le reste se précipite à l'état pulvérulent. Avec l'éther aqueux on obtient, au bout de quelques instans, un liquide très-dense, entièrement semblable à celui de la couche qui se forme au fond de la carafe, dans la préparation du tannin.

Ainsi, de tous les corps qui constituent la noix de galle, le plus soluble dans l'eau, celui qui a le plus d'affinité pour ce liquide est le tannin. Lorsqu'on met en contact de la noix de galle en poudre très-fine avec de l'éther aqueux, le tannin s'empare de l'eau contenue dans cet éther, forme avec elle et une certaine quantité d'éther, un sirop très-dense qui, peu à peu, est poussé de l'allonge dans la carafe par les couches supérieures d'éther. Les liqueurs sont à peine colorées, tandis que si on reprend le résidu de la noix de galle par l'eau distillée, on en extrait un liquide d'un rouge brun, qui contient en dissolution toutes les matières colorantes de la noix de galle.

3120. Le tannin est incolore; il possède une saveur astringente portée au plus haut degré; il n'a pas d'odeur; l'eau le dissout en quantité très-considérable; la dissolution rougit le tournesol. Celle-ci décompose les carbonates alcalins avec effervescence et forme avec la plupart des dissolutions métalliques des précipités qui sont de véritables tannates. Les sels de fer au *minimum* ne la troublent pas, mais elle précipite abondamment en bleu foncé par les sels de fer peroxidés.

L'alcool et l'éther dissolvent le tannin, mais beaucoup

moins que l'eau, et en quantités d'autant plus faibles, qu'ils se rapprochent davantage de l'état anhydre.

On n'a pu obtenir le tannin cristallisé, quoiqu'on ait employé pour y réussir un grand nombre de dissolvans. Brûlé sur une lame de platine, il n'y laisse aucune trace de résidu.

Une dissolution concentrée de tannin est abondamment précipitée en blanc par les acides hydrochlorique, nitrique, phosphorique et arsenique; mais elle ne l'est pas par les acides oxalique, tartrique, lactique, acétique, citrique, succinique et sélénieux. Le gaz acide sulfureux ne produit pas non plus de précipité.

L'acide nitrique chauffé avec le tannin, le décompose avec rapidité, produit beaucoup de vapeurs rutilantes, et une abondante cristallisation d'acide oxalique.

Les sels de cinchonine, de quinine, de brucine, de strychnine, de codéine, de narcotine et de morphine, forment avec la solution de tannin des précipités blancs peu solubles dans l'eau, mais très-solubles dans l'acide acétique.

L'infusion de noix de galle, préparée depuis longtemps, ne précipite pas les sels de morphine, mais quand elle est récente, elle précipite, comme le tannin lui-même, les sels de morphine parfaitement purs. Cela tient, sans doute, à la présence de l'acide gallique qui se forme avec le temps dans cette infusion. Une solution froide de ce dernier acide dissout facilement, en effet, le précipité formé dans les sels de morphine, soit par le tannin, soit par l'infusion de noix de galle elle-même.

Le tannin, versé dans une dissolution de gélatine, celle-ci étant en excès, y produit un précipité blanc, opaque, soluble surtout à chaud, dans la liqueur qui le surnage; mais lorsqu'au contraire le tannin domine, le précipité au lieu de se dissoudre quand on chauffe, se rassemble sous forme d'une espèce de membrane grisâtre et très-élastique.

Dans les deux cas, le liquide filtré colore fortement en bleu les sels de fer au *maximum*.

L'insolubilité du composé de tannin et de gélatine, avait conduit à penser que c'était un moyen de s'assurer de la pureté du tannin, et de l'absence ou de la présence de l'acide gallique dans ce principe immédiat; mais cette insolubilité, sinon dans l'eau, du moins dans les divers réactifs qu'elle peut tenir en dissolution, n'est pas encore suffisante, comme on peut le voir. M. Pelouze s'est servi d'un autre moyen qui réussit complétement, et qui consiste à laisser en contact pendant quelques heures, le tannin que l'on veut examiner, avec un morceau de peau dépilée par la chaux, et telle qu'on l'introduit dans les fosses avec le tan dans les opérations du tannage. On agite de temps en temps, puis on filtre. Lorsque le tannin est pur, il est absorbé en totalité par le morceau de peau; l'eau qui le tenait en dissolution, ne produit pas le plus léger signe de coloration avec les sels de fer; elle est sans saveur et ne laisse aucun résidu par l'évaporation. Si le tannin renferme la plus faible trace d'acide gallique, la liqueur colore très-sensiblement les sels de fer en bleu.

L'alumine en gelée que l'on agite avec une dissolution de tannin, l'absorbe rapidement, et forme avec lui un composé insoluble, car la liqueur filtrée ne bleuit pas les sels de fer. L'acide gallique se comporte de la même manière.

En soumettant le tannin à la température de l'huile bouillante, il ne se forme que de l'eau, de l'acide carbonique pur, et un résidu abondant d'acide métagallique, c'est-à-dire les mêmes produits que l'on obtient avec l'acide gallique, Mais on ne peut éviter, avec le tannin, la production d'une quantité très-notable d'acide métagallique, quelque soin que l'on porte à maintenir la température stationnaire, et aussi basse que le comporte la réaction.

D'après les anciennes expériences de M. Berzélius, et celles plus récentes de M. Pelouze, le tannin le plus pur est formé de

36 at. carbone	— 1377,36	ou bien	51,40
16 at. hydrogène	— 100,00		3,51
12 at. oxigène	— 1200,00		45,09
acide tannique	— 2677,36		100,00

Les usages du tannin sont d'une haute importance. Il forme la base de l'art du tannage, pour lequel on le prend dans l'écorce de chêne moulue, dans le sumac, et quelquefois dans l'écorce de pin et de sapin, pour les espèces de cuirs inférieures, dans les pays septentrionaux.

On emploie des tannins d'origine diverse, pour la teinture en noir. Il entre essentiellement dans la préparation de l'encre ordinaire.

3121. Le tannin est un médicament styptique et très-fortifiant, que l'on emploie, non seulement pour l'usage interne, mais encore à l'extérieur, en vertu de sa propriété astringente. Il fait partie d'un très-grand nombre de matières médicamenteuses, à l'efficacité desquelles il contribue. Quelques médecins pensent même qu'il entre pour quelque chose dans les vertus de l'écorce de quinquina.

On a fait depuis quelques années une application du tannin à la guérison d'une maladie à laquelle les vins blancs, naturels ou mousseux, sont assez sujets. Elle est causée par une substance que l'on a nommée glaïadine, et qui provient du gluten ou de quelque matière analogue, existant dans le raisin. Cette matière excite dans le sucre une fermentation qu'on nomme visqueuse, qui le change en un corps d'aspect glaireux. Le sucre ainsi modifié, épaissit les liqueurs qui en tiennent en dissolution, et les fait filer comme de l'huile; et quand les vins sont dans ce cas, on dit qu'ils sont gras, épais, filans. Quelquefois, l'acide carbonique qui se forme au sein du liquide

chargé de glaïadine, la sépare du dissolvant, et elle demeure opiniâtrément en suspension. Ce vin est alors laiteux, pesant.

Le tannin formant avec la glaïadine une combinaison insoluble qui n'éprouve pas de difficulté à se déposer, son addition empêche ou arrête la fermentation visqueuse, et corrige les vins louches. Le tannin de M. Pelouze convient très-bien à cet usage. Dix à vingt grains de ce tannin, par bouteille, sont toujours suffisans, pour rendre aux vins gras ou pesans, leur aspect naturel.

Quand on craint que ces propriétés ne se manifestent dans les vins, ce qu'il y a de mieux à faire pour les prévenir, c'est d'ajouter dans la barrique une substance tannante, comme, par exemple, quelques onces de noix de galle. Les vins rouges n'ont pas besoin que l'on prenne ces précautions à leur égard.

3122. TANNATES. L'acide tannique, extrait de la noix de galle, forme des sels qui ne possèdent, en général, qu'une faible solubilité, et parmi lesquels il en est beaucoup qui sont complétement insolubles dans l'eau. Ils sont sans couleur, quand leur base est un oxide blanc; ils sont diversement colorés, quand leur base est un oxide coloré.

On emploie souvent comme réactif le tannin pur, ou même l'infusion de noix de galle. Les dissolutions salines que l'on essaie par ce réactif ne doivent pas être acides; car un excès d'acide peut empêcher la formation du précipité, ou changer sa nuance, qui, dans le cas des sels de fer ou de titane, est vraiment caractéristique et permet de reconnaître ces métaux, presque immédiatement. Quand le sel essayé renferme un acide minéral, le précipité s'obtient d'ailleurs plus difficilement que si l'on emploie un acétate, ou un sel renfermant un acide organique. Par ces motifs, l'emploi de l'acide tannique ou de l'infusion de noix de galle, est limité comme réactif. Dans les circon-

stances favorables, la couleur du précipité est telle que l'indique le tableau suivant :

Tableau de la couleur des précipités formés dans les dissolutions salines, par l'infusion de noix de galles.

Sels de protoxide de manganèse.	pas de précipité
— de protoxide de fer. . .	idem
— de peroxide de fer. . .	bleu noir pourpré.
— d'étain.	jaunâtre.
— de zinc.	pas de précipité.
— de cadmium.	idem.
— de nickel.	vert-jaunâtre.
— de cobalt.	blanc-jaunâtre.
— de cerium.	jaunâtre.
— de deutoxide de cuivre. .	gris.
— de titane.	sanguin.
— de tellure.	jaune isabelle.
— d'antimoine.	blanc.
— de chrôme.	brun.
— de tantale	orangé.
— de molybdène.	brun.
— de plomb.	blanc.
— d'urane.	rouge-brun.
— de bismuth.	orangé.
— d'argent.	jaune sale.
— de platine.	vert foncé.
— d'or.	brun.
— d'osmium. . . . . ,	pourpre bleuâtre.

Quand l'acide tannique est saturé par une base, l'addition d'un acide est nécessaire pour le rendre capable de précipiter la gélatine.

Tannate de potasse. Le tannin pur forme avec la potasse une combinaison peu soluble dans l'eau, et à peine soluble dans l'alcool. Elle se précipite, quand on mêle des solutions peu étendues de tannin, et d'hydrate, de carbonate ou de bicarbonate de potasse. Ce sel se présente à l'état d'hydrate, sous forme d'une masse blanche gélatineuse. Sec, il a un aspect terreux; sa saveur est purement astringente, et il n'exerce pas de réaction alcaline sur les couleurs végétales. Il existe un sel avec excès d'alcali, mais point avec excès d'acide.

Le tannin de quinquina, combiné avec la potasse, forme un sel qui se détruit plus rapidement encore que le tan-

nin libre, en absorbant l'oxigène et se colorant en rouge.

Le tannin, préparé au moyen du cachou ou du kino, n'est pas précipité à l'état de tannate de potasse, par le carbonate de cette base.

Tannate de soude. Ce sel, à l'état neutre, est plus soluble que celui de potasse, et le sel basique est plus soluble encore que le sel neutre. Le tannate de soude basique réagit faiblement à la manière des alcalis, et forme, par l'évaporation spontanée de sa dissolution, des lames jaunes cristallines.

Tannate de baryte. Ce sel, à l'état neutre, est assez peu soluble dans l'eau, surtout à froid. Il se dissout mieux dans l'acide acétique ou dans un excès d'acide tannique.

La strontiane se comporte avec l'acide tannique comme la baryte.

Tannate de chaux. Le sous-sel est insoluble. Le sel neutre se dissout dans une quantité d'eau un peu grande, et même dans l'alcool affaibli.

Tannate de plomb. On l'obtient pur, en versant le nitrate ou l'acétate de plomb dans une dissolution de tannin, qu'on a soin de laisser en excès. En supposant, ce qui est fort vraisemblable, que le précipité blanc qui se forme soit un sel neutre, son analyse conduit à la formule établie plus haut pour la composition du tannin; il renferme $Pb\,O, C^{36}\,H^{16}\,O^{12}$.

Tannate de peroxide de fer. La formule de ce sel est représentée par $F^2\,O^3\,(C^{36}\,H^{16}\,O^{12})^3$.

Cette composition est remarquable en ce qu'elle fait voir que le tannin se comporte comme les acides les mieux définis, et se combine avec les divers oxides en suivant les mêmes lois de saturation.

C'est le pertannate de fer qui constitue, à proprement parler, la base de l'encre; car, outre qu'il n'existe que fort peu d'acide gallique dans les infusions récentes de noix de galle, le gallate de fer se décompose rapidement par l'ébullition.

Tannate d'antimoine. Le tannate de protoxide d'antimoine obtenu en précipitant l'émétique, se présente sous forme d'un précipité blanc, gélatineux, d'une grande insolubilité. Il est formé comme le tannate de fer, et se représente par la formule $Sb^2 O^3 (C^{36} H^{16} O^{12})^3$.

ACIDE GALLIQUE.

Schéele, *Opusc.*, t. 2, p. 224.
Deyeux, *Journ. de phys.*, t. 42, p. 401.
Richter, *Ann. de chim.*, t. 49, p. 58.
Trommsdorf, *Ann. de chim.*, t. 55, p. 191.
Bouillon-Lagrange, *Ann. de chim.*, t. 60, p. 156.
Berzélius, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 94, p. 303.
Braconnot, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 9, p. 181.
Chevreul, *Encyclop. méth.*, t. 6, p. 230.
Pelouze, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 54, p. 337.

3123. L'acide gallique se rencontre avec le tannin, dans la plupart des écorces et des extraits astringens, et particulièrement dans la noix de galle. Mais, quoiqu'on ait avancé souvent le contraire, il est certain que ces végétaux n'en renferment que des traces. On en obtient, au contraire, une grande quantité des noix de galle pilées, ou de leur infusion, quand on a laissé le tannin s'y modifier par l'action lente de l'air et de l'eau. On peut par ce moyen extraire de la noix de galle 1/5 de son poids d'acide gallique cristallisé.

Pour se procurer l'acide gallique avec facilité, on abandonne donc, pendant un mois à une température de 20 à 25°, des noix de galle réduites en poudre, en les entretenant constamment humectées. La poudre se gonfle et se couvre de moisissure. On exprime le liquide qui la mouille ; il contient beaucoup de matière colorante brune, et tient, au contraire, en dissolution fort peu d'acide gallique. On dissout ensuite ce dernier en faisant

bouillir de l'eau avec le résidu, et les cristaux que donne la liqueur exprimée, filtrée et refroidie, n'ont plus besoin que d'être purifiés par le charbon animal. Il suffit de les faire bouillir avec huit fois autant d'eau, et 1/5 à 1/6 de leur poids de charbon animal, pour avoir une dissolution qui fournit de l'acide gallique en cristaux incolores.

L'acide gallique a été analysé par M. Pelouze; il y a trouvé

14 at. carbone	535,64	49,89	100,0
6 at. hydrogène	37,50	3,49	
5 at. oxigène	500,00	46,62	
1 at. acide gallique sec	1073,14	90,55	100,0
2 at. eau	112,50	9,45	
1 at. acide galliq. cristallisé	1185,64		

Avant d'exposer les propriétés de l'acide gallique, quelques mots sur la théorie de sa préparation pourront être utiles. Voici comment M. Pelouze la conçoit.

Lorsqu'on abandonne à l'air une dissolution aqueuse très-étendue de tannin, elle perd un peu de sa transparence et laisse précipiter une matière cristalline légèrement colorée en gris, dont l'acide gallique constitue la presque totalité. Il suffit, pour se procurer celui-ci dans un état de pureté parfaite, de traiter la dissolution bouillante par un peu de noir animal.

Si l'expérience se fait dans un tube de verre gradué, et avec le contact du gaz oxigène, ce gaz est absorbé lentement et remplacé par un volume égal d'acide carbonique. On voit, au bout de quelques semaines, la liqueur traversée par de nombreuses aiguilles cristallines et incolores d'acide gallique.

Mais il n'en est pas ainsi, quand l'oxigène n'a pas d'accès dans la dissolution; elle peut être conservée indéfiniment, sans la moindre altération. Il est donc clair que l'oxigène intervient dans la production de l'acide gallique.

D'un autre côté, on sait que la noix de galle cède à l'eau environ 50 centièmes de matières solubles, dans lesquelles il y a environ 40 centièmes de tannin, et d'après Richter, 3 1/2 d'acide gallique seulement. Cependant, elle peut fournir facilement la cinquième partie de son poids de ce dernier acide, quand on abandonne sa dissolution à une décomposition spontanée. Il faut donc que la majeure partie de l'acide gallique qu'on retire de la noix de galle n'y préexiste pas; il doit provenir du tannin qui se transforme en acide gallique, sous l'influence de l'air et de l'eau.

L'acide gallique cristallisé renferme, comme on voit, deux atomes d'eau, mais il les perd à 120°, en s'effleurissant.

L'acide gallique pur, bien débarrassé de tannin, ne trouble pas la dissolution de gélatine. Il cristallise en longues aiguilles soyeuses, d'une saveur légèrement acidule et styptique, et qui exigent, d'après M. Braconnot, 100 parties d'eau froide pour se dissoudre. Il est plus soluble dans l'alcool; l'éther le dissout aussi, mais en moindre quantité.

Il forme dans la dissolution de persulfate de fer un précipité d'un bleu foncé, beaucoup plus soluble que ne l'est le tannate de peroxide de fer. Ce précipité se dissout lentement à froid, dans la liqueur au sein de laquelle il s'est formé. Celle-ci se décolore presque complétement au bout de quelques jours; l'acide sulfurique reprend peu à peu la majeure partie de l'oxide de fer à l'acide gallique, et ce dernier cristallise dans la liqueur ramenée au *minimum* par la destruction d'une certaine quantité d'acide gallique. La même chose se produit en quelques minutes lorsqu'on fait bouillir la liqueur; et, dans ce cas, il se dégage de l'acide carbonique. Le tannin manifeste aussi une semblable réaction.

L'acide gallique ne trouble pas les dissolutions de sels à base d'alcalis végétaux.

Il forme avec les eaux de baryte, de strontiane et de chaux, des précipités blancs, qui se redissolvent dans un excès d'acide, et cristallisent en aiguilles prismatiques satinées inaltérables à l'air. Ces sels, ainsi que l'a observé M. Chevreul, prennent des couleurs très-variées depuis le vert jusqu'au rouge foncé, et se détruisent quand on les expose à l'influence simultanée de l'air et d'un excès de base plus ou moins grand.

La potasse, la soude et l'ammoniaque forment avec l'acide gallique des sels très-solubles, parfaitement incolores, tant qu'on les conserve à l'abri du contact de l'oxigène; mais qui prennent une couleur brune très-foncée, lorsqu'on fait intervenir ce gaz, dont une quantité très-notable est absorbée.

Versés dans une solution d'acide gallique, l'acétate et le nitrate de plomb y produisent un précipité blanc dont l'air n'altère pas la couleur.

L'acide gallique dissous dans l'eau et abandonné à lui-même dans des vases ouverts, se décompose. Il y produit des moisissures et une matière noire que M. Doebereiner considère comme de l'ulmine. Cette altération est nulle dans des vases hermétiquement fermés.

L'action de la chaleur sur l'acide gallique est extrêmement remarquable, non-seulement par la nature des produits, mais encore par les résultats entièrement différens qu'amène une variation de quelques degrés. Cette observation importante est due à M. Pelouze.

Lorsqu'on introduit de l'acide gallique sec dans une cornue de verre dont le col est fortement incliné et qu'on tient plongée dans un bain d'huile, le thermomètre maintenu dans le bain marque à peine 210 à 215°, qu'il se manifeste un dégagement abondant d'acide carbonique parfaitement pur, et qu'en même temps, le dôme de la cornue se recouvre de lames cristallines d'une blancheur éclatante. Il ne se forme pas trace d'eau ni de matières

empyreumatiques ; et il ne reste dans la cornue aucun résidu.

Si au lieu de porter la température de la cornue à 215° on l'élève le plus rapidement possible à 240 ou 250°, ou mieux, si on fait bouillir l'huile, il se forme encore de l'acide carbonique pur ; mais au lieu de cristaux sublimés, on voit apparaître de l'eau qui ruisselle le long des parois de la cornue, et l'on trouve dans le fond de ce vase une masse considérable d'une matière noire, brillante, insoluble, sans saveur, qu'on prendrait, au premier aspect, pour du charbon. C'est un véritable acide, que M. Pelouze désigne sous le nom d'acide métagallique.

La matière blanche, sublimée à 125°, est l'acide pyrogallique pur, dont la formule est représentée par $C^{12} H^6 O^3$.

Le rapport des élémens de l'acide métagallique est exprimé par $C^{12} H^4 O^2$.

Ainsi, dans un cas, lorsqu'on chauffe l'acide gallique à 213°, il se transforme entièrement en acide carbonique et en acide pyrogallique purs ; et dans l'autre cas, quand on le soumet à la température de l'huile bouillante, on le change en eau, en acide carbonique et en acide métagallique.

Ces transformations sont représentées par les deux équations suivantes :

1° à 215°, $C^{14} H^6 O^5 = C^2 O^2 + C^{12} H^6 O^3$.
2° à 250°, $C^{14} H^6 O^5 = C^2 O^2 + H^2 O + C^{12} H^4 O^2$.

ACIDE ELLAGIQUE.

Braconnot, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 9, p. 181.
Chevreul, *Encyclop. méth.*, t. 6, p. 230.
Pelouze, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 54, p. 337.

3124. M. Braconnot a tiré ce nom du mot galle renversé, et il l'a donné à une substance qui se dépose, en même temps

que l'acide gallique cristallisé, d'une infusion de noix de galle long-temps exposée au contact de l'air. On la sépare de l'acide gallique par l'eau bouillante qui dissout celui-ci. En traitant le résidu par un léger excès de potasse en dissolution très-étendue, on dissout l'acide ellagique. Si on abandonne la liqueur au contact de l'air, l'acide carbonique de l'atmosphère enlève une partie de la potasse à l'acide ellagique, et laisse un ellagate insoluble qui se dépose en paillettes nacrées. On n'a qu'à le laver et à le traiter par l'acide hydrochlorique très-étendu, pour en extraire l'acide ellagique.

Il se précipite sous forme d'une poudre, d'un blanc un peu fauve, insipide, presque insoluble, rougissant à peine la teinture de tournesol. Il n'est pas capable de décomposer les carbonates alcalins, même à 100°. L'acide ellagique produit toutefois de la chaleur par son contact avec une dissolution de potasse et sature fort bien cette base.

Il ne forme de sels solubles qu'avec la potasse ou la soude en excès. L'ammoniaque elle-même, quoiqu'en excès, ne peut donner qu'un sel insoluble.

Il donne à la distillation des cristaux transparens, aciculaires, d'un jaune verdâtre, qui n'ont pas été étudiés suffisamment, quoique bien dignes de l'être. Ils sont insolubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, se dissolvent dans la potasse et l'acide sulfurique concentré, sans altération.

L'acide ellagique chauffé à la bougie, brûle sans flamme avec une sorte de scintillation.

L'acide nitrique le détruit à la chaleur de la main et le dissout en un liquide qui passe, peu à peu, au rouge de sang. A l'aide de l'ébullition, il finit par le faire passer à l'état d'acide oxalique.

D'après M. Pelouze, l'acide ellagique aurait pour formule $C^{14} H^4 O^4$ à l'état sec. En admettant cette formule,

l'acide cristallisé renfermerait $C^{14}\ H^4\ O^4 + H^2\ O$. Cet acide ne différerait donc de l'acide gallique qu'en ce qu'il contiendrait un atome d'eau de moins. A 120°, l'acide cristallisé, perd son eau. Voici, du reste, la composition de cet acide :

	C^{14}	535,64	00,0	100,0
	H^4	25,00	00,0	
	O^4	400,00	00,0	
1 at. acide ellagique sec		960,64	00,0	100,0
		112,50	00,0	
1 at. acide cristallisé		1073,14		

ACIDE PYROGALLIQUE.

Deyeux, *Journ. de phys.*, t. 42, p. 416.
Braconnot, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 46, p. 206.
Pelouze, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 54, p. 337.

3125. C'est, comme l'indique son nom, l'acide qui résulte de l'action de la chaleur sur l'acide gallique, et que MM. Braconnot et Pelouze ont étudié dans ces derniers temps. La température nécessaire à sa production est celle de 210 à 220°, car quand on dépasse ce terme et qu'on va, par exemple, jusqu'à 240 ou 250°, on n'en obtient pas la moindre trace ; il est remplacé, alors, par l'acide métagallique. Sa préparation exige donc beaucoup de précautions. Le mieux est de la faire dans un bain d'huile, dans lequel sont placés une cornue en verre à moitié remplie d'acide gallique, et un thermomètre pour accuser sans cesse la température du bain.

La découverte de l'acide pyrogallique est due à M. Deyeux, qui l'obtint par la distillation de la noix de galle. Celle-ci donne beaucoup d'acide carbonique, une huile volatile, du goudron, et une eau acide. En filtrant la liqueur bien décantée, et la laissant à l'évaporation

spontanée, elle fournit d'abondans cristaux d'acide pyrogallique.

L'acide pyrogallique, obtenu par sublimation, est en cristaux lamelleux, blancs et brillans, qui ne contiennent pas d'eau. Sa saveur est fraîche et amère. Il rougit très-faiblement la teinture de tournesol. 2 p. 1/4 d'eau à 13, suffisent pour en dissoudre une d'acide pyrogallique. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'acide pyrogallique en dissolution se colore, peu à peu, par l'exposition à l'air, et se détruit en quelques jours tout entier en se transformant en une poudre brune tout-à-fait analogue à l'acide ulmique.

Quand on chauffe légèrement de l'acide sulfurique avec de l'acide pyrogallique, il n'y a ni coloration, ni décomposition; une température plus élevée fait réagir les deux acides. Il se dégage de l'acide sulfureux, et le mélange se colore en brun.

Il entre en fusion vers 115°, et en ébullition vers 210°. Sa vapeur est incolore et très-légèrement piquante.

A 250°, il noircit fortement, laisse dégager de l'eau, et donne un résidu abondant d'acide métagallique.

La potasse, la soude et l'ammoniaque forment avec l'acide pyrogallique des sels très-solubles dans l'eau. Celui de potasse cristallise en tables rhomboïdales d'une grande blancheur.

L'acide pyrogallique ne trouble pas les eaux de baryte et de strontiane, et ne se colore, sous l'influence des oxides solubles, que lorsqu'on fait intervenir l'action de l'oxigène.

D'après M. Braconnot, le persulfate de fer versé, soit à froid, soit à chaud, dans une solution d'acide pyrogallique, est instantanément ramené au *minimum*, et la liqueur prend une très-belle teinte rouge-brun, sans laisser déposer la plus légère trace de précipité. Il ne se forme pas d'acide carbonique, comme cela a lieu pour le tannin et l'acide gallique.

Si au lieu d'acide libre, on prend un pyrogallate, ou du peroxide de fer hydraté, on obtient une liqueur et un précipité d'une couleur bleue très-intense.

Le sulfate de protoxide de fer produit, au contraire, avec l'acide pyrogallique une liqueur d'un bleu noirâtre.

Les cristaux d'acide pyrogallique, en fondant, ne diminuent pas de poids. Ceux qui proviennent de la distillation ménagée de tannin, offrent la même composition et les mêmes propriétés que ceux que l'on obtient en sublimant l'acide gallique. Cet acide est formé de.

C^{12}	= 458,628	57,61
H^{6}	= 37,438	4,70
O^{5}	= 300,000	37,69
1 at. acide pyrogallique	796,066	100,00

Cette composition vérifiée par M. Pelouze, est la même que M. Berzélius avait appliquée autrefois à l'acide gallique proprement dit, parce qu'on croyait alors que l'acide gallique se sublimait sans altération.

ACIDE MÉTAGALLIQUE.

Pelouze, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 54, p. 337.

3126. On se procure cet acide en soumettant le tannin, ou l'acide gallique, à une température de 250°. Il reste dans le vase distillatoire sous forme d'une masse noire, très-brillante, insipide et complétement insoluble dans l'eau. La potasse, la soude, l'ammoniaque et la glucine le dissolvent avec facilité. Un acide versé dans la liqueur, en précipite des flocons noirs, qui ont la même composition que l'acide obtenu par la voie sèche.

Le métagallate de potasse, obtenu en faisant bouillir une dissolution alcaline avec un excès d'acide métagallique en gelée, a une action neutre sur les couleurs végétales. Il forme des précipités noirs avec les sels de plomb,

de fer, de cuivre, de magnésie, de zinc, d'argent, de chaux, de baryte et de strontiane.

L'acide métagallique dégage, avec effervescence, l'acide carbonique des carbonates de potasse et de soude; mais il est sans action sur le carbonate de baryte, et même sur l'eau de baryte, sans doute en raison de son extrême insolubilité, et de celle non moins grande du métagallate de baryte.

Sa composition est représentée par la formule suivante :

	C^{24} =	917,25	73,10	100,0
	H^6 =	37,43	2,98	
	O^3 =	300,00	23,92	
1 at. acide métagallique sec	=	1254,69	400,00	100,0
	H^2O =	112,50	00,00	
1 at. acide métagall. hydraté	=	1367,19		

ACIDE QUINIQUE.

VAUQUELIN, *Ann. de chim.*, t. 59, p. 162.
PELLETIER et CAVENTOU, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 15, p. 340.
HENRY fils et PLISSON, *Journal de pharm.*, t. 13, p. 268, et t. 15, p. 389.
LIEBIG, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 47, p. 188.
BAUP, *Ann. de chim et de phys.*, t. 51, p. 56.

3127. L'acide quinique reconnu par Hofmann et par Deschamps dans le quinquina à l'état de combinaison avec la chaux, fut étudié par Vauquelin, et depuis par un assez grand nombre de chimistes. M. Berzélius croit l'avoir retrouvé dans l'aubier du sapin, et regarde comme très-probable que cet acide est un des principes de l'aubier de presque toutes les espèces d'arbres.

D'après M. Liebig, l'acide quinique serait formé de

30 at. carbone	1156,56	46,23
24 at. hydrogène	149,75	5,98
12 at. oxigène	1200,00	47,89
	2506,31	100,00

Mais M. Baup, dont nous adopterons les résultats, lui assigne la composition suivante :

30 at. carbone	1125,00	50,0
20 at. hydrogène	125,00	5,6
10 at. oxigène	1000,00	44,4
	2250,00	100,0

D'après ce dernier chimiste, les cristaux d'acide quinique constituent un hydrate qui renferme 4,7 d'eau pour cent, ou bien deux atomes. Sa composition élémentaire serait donc :

30 at. carbone	47,6
22 at. hydrogène	5,8
11 at. oxigène	46,6
	100,0

L'acide quinique forme des cristaux incolores et transparens, qui ne s'altèrent pas à l'air sec. Sa saveur n'a rien d'amer ; elle est très-acide, moins cependant que celle de l'acide tartrique. Sa densité est de 1,637. Il se dissout dans deux fois et demie son poids d'eau à 9°, et il est soluble aussi dans l'alcool. Soumis à l'action du feu en vases clos, il fond, se détruit et forme un acide particulier auquel on a donné le nom d'acide pyroquinique. Il répand une odeur de caramel, analogue à celle que donne l'acide tartrique qu'on chauffe sur des charbons ardens.

L'acide sulfurique dissout l'acide quinique cristallisé, en prenant une couleur verte, et le charbonne à l'aide de la chaleur. L'acide quinique, chauffé avec une petite quantité d'acide nitrique, fournit une substance cristalline qui se sublime et qui ressemble beaucoup à l'acide

pyroquinique. Une plus grande quantité d'acide nitrique produit de l'acide oxalique.

L'acide quinique ne forme aucun précipité dans les dissolutions des oxides alcalins, ni dans l'acétate neutre de plomb. Il précipite le sous-acétate de plomb, en formant un sous-quinate de plomb.

On l'extrait du quinate de chaux, en décomposant ce sel par l'acide oxalique ou par l'acide sulfurique ajoutés en quantité convenable. On emploie quelquefois une autre méthode. On mêle ensemble des dissolutions de quinate de chaux et de sous-acétate de plomb, on recueille et on lave le précipité de sous-quinate de plomb, et on le décompose par un courant d'hydrogène sulfuré.

Quand on a isolé l'acide quinique, on évapore sa dissolution à une douce chaleur, jusqu'à ce qu'elle commence à devenir sirupeuse. On l'abandonne ensuite à l'air libre s'il fait chaud, et dans le cas contraire, on laisse l'évaporation s'achever à l'étuve. Il faut éviter de faire éprouver des secousses à la dissolution, si on veut obtenir des cristaux un peu volumineux. L'acide quinique cristallise avec difficulté dans sa dissolution aqueuse, et moins aisément encore dans une liqueur alcoolique.

3128. QUINATES. Dans les quinates neutres, il y a, d'après M. Baup, 10 p. d'oxigène dans l'acide pour 1 p. d'oxigène dans l'oxide. Ils sont solubles dans l'eau et ne se dissolvent pas dans l'alcool anhydre. Ils se décomposent au feu de la même manière que les tartrates.

On ne connaît point de quinates avec excès d'acide jouissant de propriétés définies. Mais il existe des quinates basiques.

Quinate de potasse. Quand on évapore sa dissolution, on n'obtient qu'une masse non cristalline et déliquescente.

Quinate de soude. Ce sel cristallise par évaporation spontanée, et forme des prismes hexaèdres, inaltérables à

l'air, solubles dans la moitié de leur poids d'eau, et contenant 8 atomes d'eau, d'après M. Baup.

Quinate de baryte. On l'obtient très-aisément en saturant l'acide quinique par le carbonate de baryte. Il contient 12 atomes d'eau, d'après M. Baup, ne s'effleurit point à l'air, et se dissout abondamment dans l'eau.

Quinate de strontiane. Le quinate de strontiane paraît isomorphe avec celui de chaux, et contient comme lui 12 atomes d'eau. Il se dissout dans 2 fois son poids d'eau à 12°, et dans une bien moindre quantité d'eau bouillante. A l'air, il s'effleurit promptement en prenant un aspect nacré. D'après M. Baup, il perd alors 6 atomes d'eau.

Quinate de chaux. Il cristallise en lames rhomboïdales et transparentes. Sa saveur est nulle ou presque nulle. Il se dissout dans 9 p. d'eau à 16°, et il est encore bien plus soluble à chaud. Il contient :

1 at. acide quinique.	—	2506,3	ou bien 87,56	100
1 at. chaux	—	356,0	22,44	
Quinate de chaux dessèc.	—	2862,3	71,79	100
20 at. eau	—	1124,8	28,21	
Quinate de chaux crist.	—	3987,1		

Il ne s'effleurit point à l'air, et ne se dessèche qu'à la température de 100 à 120°.

Le quinate de chaux est assez abondant dans quelques espèce de quinquinas. Pour l'extraire, on fait macérer pendant deux ou trois jours, dans une quantité suffisante d'eau, de l'écorce de quina jaune. Au moyen d'un lait de chaux, on précipite la quinine brute du liquide décanté, et on recueille celle-ci. On ajoute une nouvelle quantité de lait de chaux, et on sépare le second dépôt, qui contient des matières colorantes et que l'on jette comme inutile. On évapore jusqu'à consistance de sirop épais, après avoir saturé l'excès de chaux par l'acide sulfurique et on fait cristalliser dans un lieu frais. Au bout de quelques jours,

on retrouve le quinate de chaux en masse cristalline, que l'on délaie dans une très-petite quantité d'eau, et que l'on presse entre des linges ou des papiers. On fait redissoudre le sel, pour le faire bouillir avec du charbon animal, et le faire cristalliser de nouveau.

L'écorce de quinquina macérée dans l'eau retient encore de la quinine qu'on enlève au moyen de l'eau acidulée.

L'aubier du sapin, traité comme l'écorce de quinquina, fournit pareillement du quinate de chaux. Mais M. Berzélius n'en a trouvé que 1/2 pour 100.

On peut obtenir encore le quinate de chaux, en évaporant l'infusion à siccité, et reprenant le résidu par l'alcool qui dissout sensiblement ce sel. Il a encore besoin d'être purifié par des cristallisations réitérées.

Quinate de magnésie. Il est très-soluble, et s'obtient en excroissances cristallines, quand on évapore sa dissolution.

Quinate de cuivre. Le deutoxide de cuivre peut former deux combinaisons avec l'acide quinique. Pour obtenir le sel neutre, il faut le faire cristalliser dans une dissolution un peu acide. On le lave ensuite avec un peu d'eau froide, et on le place sous une cloche humectée sur du papier joseph. Il est d'un bleu pâle, et il contient, d'après M. Baup, 10 atomes d'eau, et en perd 2 à l'air, par l'efflorescence. Il se dissout dans 3 fois son poids d'eau froide, et se décompose ensuite, en laissant précipiter un sous-sel. La chaleur accélère cet effet.

Le quinate basique peut s'obtenir, soit en faisant bouillir la dissolution du sel neutre, soit en versant un quinate en dissolution dans de l'acétate de cuivre. Le même résultat ne s'obtient pas avec le sulfate ou le nitrate de cuivre. Ce sous-quinate s'offre sous forme de cristaux très-petits, brillans, et d'un beau vert. Ils sont inaltérables à l'air. L'eau à 18° en dissout de 1/1150 à 1/1200 : l'eau bouillante en dissout davantage, et l'excès de sel cristallise

par le refroidissement. Ce sel est, d'après les données de M. Baup, un quinate bibasique retenant 10 atomes d'eau.

Quinate de plomb. Le sel neutre ne cristallise que dans une liqueur si concentrée, qu'il s'y trouve empâté à tel point qu'on a de la peine à l'en extraire. Ses cristaux qui sont aciculaires perdent quatre atomes d'eau à une très-douce chaleur.

Le sous-sel est insoluble dans l'eau, et s'obtient par double décomposition, au moyen du sous-acétate de plomb, qui ne doit pas être employé en excès : car le sous-quinate est susceptible de s'y dissoudre. Ce sel perd de l'eau, même dans l'air humide, et possède une tendance extrême à absorber de l'acide carbonique. Il paraît qu'il renferme quatre fois autant de base que le quinate neutre, pour la même quantité d'acide.

Quinate de deutoxide de mercure. Il est incristallisable, et donne par l'évaporation une masse jaune-rougeâtre, peu soluble, qui paraît être du sel un peu altéré.

Quinate d'argent. Le quinate d'argent, desséché dans le vide à froid ou à une douce chaleur et à l'abri de la lumière, est anhydre. Exposé au feu, il ne tarde pas à se fondre, puis à se boursoufler. D'abondantes vapeurs se dégagent, et il reste un résidu d'argent. Il noircit promptement à la lumière : ses cristaux sont mamelonnés.

ACIDE PYROQUINIQUE.

PELLETIER et CAVENTOU, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 15, p. 341.

HENRY et PLISSON, *Journ. de pharm.*, t. 15, p. 393.

3129. L'acide pyroquinique se trouve en partie dissous dans la liqueur aqueuse que l'acide quinique donne à la distillation, et se dépose en partie à l'état cristallin sur les parois de l'appareil. On dissout ces cristaux dans l'eau

acide ; on filtre , on purifie la dissolution par le charbon animal, et on l'évapore. L'acide cristallise par le refroidissement ; ses cristaux sont aciculaires et divergens.

Il forme avec la potasse, la soude, la baryte, la chaux et l'ammoniaque, des sels très-solubles. Les pyroquinates de plomb et d'argent sont au contraire peu solubles, et les sels neutres de ces deux métaux sont faiblement précipités par l'acide pyroquinique. Il ne trouble pas la dissolution d'antimoine. Il possède la propriété remarquable de former avec les sels de fer, un produit d'un beau vert, très-peu soluble , dont la couleur se manifeste dans une liqueur qui ne contient que des traces de ces sels

ACIDE MUCIQUE.

Scheele , *Opuscules*, t. 2, p. 111.
Trommsdorff, *Ann. de chim.*, t. 61 , p. 79.
Laugier , *Idem* , t. 62, p. 81.
Prout, *Journ. de pharm.*, t. 14, p. 240.

3130. On se procure l'acide mucique par l'action de l'acide nitrique sur un petit nombre de substances, telles que la gomme adragant, la gomme de Bassora, la gomme arabique et le sucre de lait. Son nom rappelle le mucilage ou muqueux qu'on confondait avec la gomme. Mais les mucilages ne donnent point d'acide mucique. On l'a appelé aussi acide *sachlactique*, à cause de sa production facile au moyen du sucre de lait. C'est encore à Schéele que l'on doit la découverte de cet acide.

Voici quelle est la marche à suivre pour le préparer. On place une p. de sucre de lait pulvérisé, et 4 ou 5 p. d'acide nitrique étendu de la moitié de son poids d'eau, dans une cornue tubulée, dont le tiers de la capacité, au moins, doit demeurer vide. On adapte à son col un récipient tubulé pour recevoir la portion d'acide qui distille, sans s'altérer. On chauffe avec ménagement. Il y a un dégage-

ment de gaz nitreux et carbonique très-abondant ; quand il se ralentit, on arrête le feu. L'acide mucique se dépose surtout pendant le refroidissement. Pour le purifier, on le dissout dans la potasse, qui dissout mal le sucre de lait non décomposé. On précipite enfin, l'acide mucique en décomposant le mucate de potasse par l'acide hydrochlorique ; les eaux de lavage retiennent le sucre.

On peut remplacer le sucre de lait par trois parties de gomme arabique. Comme elle contient des sels calcaires, et qu'il se produit une petite quantité d'acide oxalique, l'acide mucique se précipite mélangé d'oxalate de chaux dont, au surplus, la potasse le sépare.

L'acide mucique renferme

12 at. carbone	—	458,6	ou bien 34,72
10 at. hydrogène	—	62,4	4,72
8 at. oxigène	—	800,0	60,56
		1321,0 —	100,00

On a essayé d'expliquer la formation de l'acide mucique, mais on n'a pu le faire sans fausser les formules du sucre de lait et de la gomme arabique. D'après M. Berzélius, celles-ci étant exprimées par

$C^{10}\ H^8\ O^4,\ H^2\ O$ sucre de lait
$C^{26}\ H^{24}\ O^{12}$ gomme arabique.

Je ne saurais, pour mon compte, expliquer la formation du composé $C^{12}\ H^{10}\ O^8$, sans recourir à des formules vagues, qui seraient applicables à une foule de composés organiques, qui n'en donnent pas. Il y a donc un travail neuf à faire sur la production de cet acide.

L'acide mucique a une saveur faiblement acide, et craque sous la dent. Il rougit légèrement la teinture de tournesol. Il est très-peu soluble dans l'eau froide, et l'est un peu mieux dans l'eau bouillante ; celle-ci en dissout 1/60 de son poids, et l'abandonne en partie par le refroidissement, sous forme de petits cristaux. Il paraît qu'il est

absolument insoluble dans l'alcool. Il donne à la distillation, outre les produits ordinaires, un acide particulier.

L'acide mucique et l'acide nitrique concentrés réagissent l'un sur l'autre à l'aide de la chaleur. Il se produit une matière charbonneuse noire et brillante. Chauffé avec de la potasse jusqu'à 200°, il donne un dégagement d'hydrogène, et il y a formation d'oxalate et d'acétate de potasse. L'eau saturée d'acide mucique forme dans les eaux de baryte, de strontiane et de chaux, des précipités solubles dans un excès d'acide.

On a quelquefois recours à la production de l'acide mucique, pour reconnaître les matières qui sont susceptibles d'en donner par l'action de l'acide nitrique, et surtout pour distinguer les sucres ordinaires du sucre de lait. Quand on fait de ces sortes d'essais, il ne faut pas perdre de vue que l'acide mucique peut être détruit par un excès d'acide nitrique.

3131. MUCATES. Les mucates de potasse et de soude forment de petits cristaux grenus, très-peu solubles dans l'eau froide. Mais l'eau bouillante dissout 1/8 de son poids du premier, et 1/5 du second. Excepté ces deux sels et le mucate de lithine, tous les mucates métalliques sont sensiblement insolubles dans l'eau, quand ils sont neutres. Mais ils se dissolvent dans un excès d'acide mucique, ou, au moins, dans les acides énergiques, capables de former des sels solubles avec leurs bases. Il paraît toutefois que la solubilité des mucates dans ces acides peut offrir, suivant la nature du sel, d'assez grandes variations. Ainsi, d'après Schéele, l'eau saturée d'acide mucique trouble les nitrates de plomb, de mercure, d'argent, ainsi que le chlorure de plomb, et ne produit pas de précipité avec les sels de magnésie ou d'alumine et les sulfates de manganèse, de fer, de zinc ou de cuivre.

Les eaux de baryte, de strontiane et de chaux, décomposent les dissolutions de mucates, en s'emparant de leur acide et formant des précipités floconneux. Les acides en précipitent de l'acide mucique hydraté.

Les mucates se décomposent au feu en donnant les produits ordinaires; ils répandent une odeur particulière analogue à celle que dégagent les tartrates.

Mucate de plomb. Toutes les dissolutions neutres de plomb, mêlées avec une dissolution d'acide mucique ou d'un mucate, précipitent une poudre blanche, insoluble dans l'eau, qui consiste en mucate de plomb. L'ammoniaque lui enlève une partie de son acide, et laisse un sel basique mucilagineux qui attire, en se séchant, l'acide carbonique de l'air.

Le mucate de plomb neutre est formé de :

1 at. acide mucique	—	1321,0 ou bien	48,65
1 at. oxide de plomb	—	1394,6	51,35
1 at. mucate de plomb	—	2715,6	100,00

ACIDE PYROMUCIQUE.

Houton Labillardière, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 9, p. 365.

Boussingault, *Observations inédites.*

3132. L'acide mucique donne à la distillation environ 1/15 de son poids d'acide pyromucique, dont une partie se sublime, et dont l'autre se dissout dans le liquide distillé. On dissout le tout dans l'eau, on traite par le charbon animal, on évapore et on fait cristalliser. On le purifie par sublimation, ou par une seconde cristallisation dans l'eau.

L'acide pyromucique n'a pas d'odeur. Sa saveur est très-acide. Il est inaltérable à l'air. Il fond à la température de 130°, et se sublime, à quelques degrés au-delà, en gouttes liquides, qui se prennent en une masse cristalline couverte d'aiguilles très-fines, et quelquefois de longs prismes très-déprimés. 1 p. de cet acide se dissout dans 26 p. d'eau froide, et dans une moindre quantité d'eau bouillante qui, pendant le refroidissement, en abandonne une partie à l'état de lames oblongues. Il est plus soluble

encore dans l'alcool. Il ne précipite aucune dissolution de sel neutre.

L'acide pyromucique, d'après M. Boussingault, est formé de :

20 at. carbone	765,2	ou bien	58,74
6 at. hydrogène	37,5	—	2,88
5 at. oxigène	500,0	—	38,38
1 at. acide sec	1302,7		100,00

A l'état libre, il renferme deux atomes d'eau et contient en conséquence.

20 at. carbone	765,2	ou bien	54,08
8 at. hydrogène	50,0	—	3,53
6 at. oxigène	600,0	—	42,39
1 at. acide cristall.	1415,0		100,00

Ainsi, l'acide pyromucique est vraiment isomérique ou même identique, peut-être, avec l'acide pyroméconique. Il est, en outre, isomérique, à l'état hydraté, avec l'acide pyrocitrique anhydre, mais ce genre d'isomérie a peu d'intérêt.

3133. PYROMUCATES. Dans les pyromucates neutres, l'oxigène de l'oxide est quintuple de celui de la base. La plupart d'entre eux sont solubles dans l'eau : tous le sont dans un excès d'acide.

L'acide pyromucique forme avec la soude, et surtout avec la potasse, des sels solubles dans l'eau et dans l'alcool, et déliquescens.

Les pyromucates de baryte, de strontiane, de chaux, sont solubles dans l'eau, un peu plus à chaud qu'à froid, et insolubles dans l'alcool.

Les pyromucates des protoxides de fer et de manganèse sont solubles ; celui de peroxide de fer est, au contraire, insoluble et possède une couleur jaune.

Le pyromucate de plomb est soluble, et présente une propriété qui peut servir à caractériser l'acide pyromuci-

que. Si on évapore sa dissolution, il s'en sépare des gouttes oléagineuses qui deviennent, en se refroidissant, d'abord visqueuses comme du goudron, puis dures, opaques et presque blanches. Le pyromucate de plomb basique est presque insoluble dans l'eau.

Le pyromucate de protoxide de mercure est insoluble, ou très-peu soluble. Celui d'argent est soluble, et cristallise en petites paillettes. La dissolution brunit quand on l'évapore.

On a proposé d'employer les pyromucates, en concurrence avec les benzoates et les succinates, pour séparer le peroxide de fer du protoxide de manganèse; chose de peu d'intérêt, aujourd'hui que les procédés exacts abondent pour cette séparation.

ACIDE OXALHYDRIQUE.

GUÉRIN-VARRY, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 52, p. 318.
TROMMSDORFF, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 54, p. 208.

3134. Depuis long-temps, Schéele avait reconnu qu'en faisant agir l'acide nitrique sur le sucre, on obtient un acide particulier, bien distinct de l'acide oxalique. Il l'avait rapproché de l'acide malique, mal connu alors, et on le désignait, par suite, sous le nom d'acide malique artificiel. Dernièrement MM. Trommsdorff et Guérin ont montré que cet acide était bien distinct de l'acide malique, et en conséquence M. Guérin lui a donné un nom particulier, celui d'*acide oxalhydrique*.

L'acide oxalhydrique n'est pas connu à l'état sec. Quand il est aussi privé d'eau que possible, il a la consistance d'un sirop fort épais; il est incolore et inodore. Sa saveur a beaucoup d'analogie avec celle de l'acide oxalique. Sa densité est de 1,415, à 20°. Il se dissout, en toutes proportions, dans l'eau et dans l'alcool; il est très-peu soluble dans l'éther

froid ou bouillant. L'huile de térébenthine ne le dissout pas à froid; elle lui donne une consistance plus sirupeuse; bouillante, elle n'en dissout que très-peu.

Il est très-déliquescent. Après s'être saturé d'eau à l'air, sa densité est réduite à 1,375, et il bout à 106°.

L'acide oxalhydrique précipite les eaux de chaux, de strontiane et de baryte; ces précipités sont dissous par un léger excès de cet acide. Ce caractère lui est commun avec l'acide tartrique, dont il se distingue parce qu'il ne précipite pas, comme lui, une dissolution concentrée de potasse ou d'un sel de cette base. Il ne peut être confondu avec l'acide malique, qui ne donne pas de précipité avec ces trois bases.

Le sous-acétate, l'acétate, le nitrate de plomb et le nitrate d'argent, sont précipités en flocons volumineux et incolores, par cet acide.

Il dissout à froid, le zinc et le fer avec dégagement d'hydrogène. Il est sans action sur l'étain, soit à froid, soit à chaud.

En dissolution concentrée, cet acide exposé à l'air humide, n'est pas altéré au bout de trois mois; mais si la dissolution est étendue d'eau, elle s'altère au bout de quelques jours en se couvrant de moisissures.

L'acide oxalhydrique dans les sels de plomb ou de zinc employés à l'analyse serait formé, d'après M. Guérin, de

8 at. carbone	306,0	ou bien	32,4
6 at. hydrogène	37,5	—	3,9
6 at. oxigène	600,0	—	63,7
	943,5	—	100,0

L'acide hydraté renferme, en outre, un atome d'eau, soit 5,6 p. o/o.

Le travail de M. Guérin, qui nous a servi de guide, fait voir que l'acide dont il est question n'a rien de commun avec l'acide malique. Mais le nom composé dont il

a fait usage ne doit pas être conservé, car il exprime un rapport qui n'est probablement pas fondé. Le mot *oxalhydrique* doit rappeler les mots *oxalique* et *hydrogène*. Or, en décomposant $C^8 H^6 O^6$ en H^6 et $C^8 O^6$, on a dans $C^8 O^6$ une chose isomérique avec l'acide oxalique, mais non pas de l'acide oxalique. Du reste l'acide sec étant représenté par $C^8 H^6 O^6$ et l'acide hydraté par $C^{16} H^{12} O^{12}$, $H^2 O$, il est bien probable que cette anomalie tient à ce que la formule de l'acide sec n'est pas correcte elle-même.

Si on met une partie d'acide oxalhydrique avec trois parties d'acide nitrique dans un flacon, abandonné pendant un mois à la température ordinaire, en ayant soin de l'agiter tous les jours, on obtient au bout de ce temps, beaucoup d'acide oxalique cristallisé. Il y a dégagement de deutoxide d'azote et d'acide carbonique.

Traité à chaud par l'acide nitrique, il se convertit en acides oxalique et carbonique.

Chauffé avec une partie d'acide sulfurique concentré, étendu de son poids d'eau, il donne de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux.

L'acide sulfurique et le peroxide de manganèse, aidés d'une faible chaleur, le transforment en acide formique.

L'acide hydrochlorique n'a aucune action à froid sur l'acide oxalhydrique; à chaud, la liqueur devient jaune, sans dégagement de gaz.

A 106°, il commence à jaunir, et il éprouve une altération. Chauffé dans un appareil distillatoire, il se boursoufle considérablement, et donne tous les produits qu'on obtient en distillant les substances organiques non azotées. Le charbon qui reste dans la cornue, est très-volumineux, et difficile à incinérer. Il est très-probable que l'acide oxalhydrique donnerait un acide pyrogéné particulier.

Pour obtenir cet acide, M. Guérin mêle une partie de gomme arabique avec deux parties d'acide nitrique, étendu de la moitié de son poids d'eau, dans une cornue

d'un volume quadruple de celui du mélange, munie d'un ballon tubulé. On chauffe peu à peu, jusqu'à ce que la gomme soit dissoute; lorsqu'on aperçoit des vapeurs nitreuses, on enlève le feu; il se produit un grand dégagement de deutoxide d'azote. Quand ce dégagement a cessé, on tient la liqueur en ébullition pendant une heure; on l'étend de quatre fois son poids d'eau, on y verse de l'ammoniaque, jusqu'à parfaite neutralisation, puis une dissolution de nitrate de chaux, afin de précipiter l'acide oxalique qui se forme, presque toujours, en petite quantité. Le liquide jaune rougeâtre, ayant été filtré, est précipité par l'acétate de plomb. Le précipité est jeté sur un filtre, qu'on lave jusqu'à ce que la liqueur ne noircisse plus par l'hydrogène sulfuré. Ce précipité est ensuite décomposé par un courant de ce gaz lavé, ou par de l'acide sulfurique étendu de six fois son poids d'eau.

L'acide ainsi obtenu est coloré en jaune; on le fait évaporer à une douce chaleur. Quand la dissolution est suffisamment concentrée, on la neutralise par l'ammoniaque puis on l'évapore, jusqu'à ce qu'elle commence à cristalliser. Les cristaux qu'on obtient paraissent noirs; on les décolore par le charbon animal purifié. Le liquide décoloré est précipité par l'acétate de plomb, et on recommence le traitement qui vient d'être indiqué.

La dissolution acide qu'on se procure ainsi est évaporée presque jusqu'à consistance sirupeuse; alors on achève l'évaporation dans le vide sec sous le récipient de la machine pneumatique. Il faut avoir soin de ne pas pousser trop loin l'évaporation; car il arrive une époque où l'acide devient jaune; M. Guérin pense qu'il éprouve alors un commencement de décomposition, ce qui me paraît peu probable.

Dans cet état, le résidu contient deux atomes d'eau sur deux d'acide.

Mille parties de gomme arabique, de sucre ou d'amidon

traitées par deux mille p. d'acide nitrique, donnent environ trois parties d'acide oxalhydrique.

M. Trommsdorf emploie une méthode qui mérite la préférence. Il traite le sucre par un poids égal au sien d'acide nitrique pesant 1,2. Dès que le mélange commence à bouillir, on supprime le feu et on laisse l'ébullition se continuer; elle a lieu avec dégagement de gaz abondant. Le liquide devient épais, et se colore en jaune clair.

On l'étend d'eau, et on le sature par la craie, à chaud. On sépare l'excès de craie et l'oxalate de chaux par le filtre. On évapore la liqueur, et on la mêle avec de l'alcool concentré, qui précipite l'oxalhydrate de chaux.

Celui-ci, recueilli sur une toile, redissous dans l'eau, traité par le charbon animal et filtré, doit être décomposé par l'acétate de plomb. On obtient ainsi de l'oxalhydrate de plomb insoluble. On décompose ce sel par l'acide sulfurique, et on obtient enfin de l'acide oxalhydrique.

Comme il est coloré, il faut le saturer par la soude, traiter ce sel par le charbon animal, le précipiter de nouveau par l'acétate de plomb, et libérer enfin l'acide oxalhydrique. Huit onces de sucre donnent bien près d'une once d'acide, par ce procédé.

3135. OXALHYDRATES. *Bioxalhydrate d'ammoniaque.* Il cristallise en prismes quadrangulaires transparens, terminés par des biseaux. Il est incolore, inaltérable à l'air; sa saveur est légèrement acide. Cent parties d'eau en dissolvent à 15° 1,22 parties et à 100° 24,35 p. Il est insoluble dans l'alcool froid, et soluble dans l'alcool bouillant. Exposé à une chaleur de 11°, il devient jaune, en éprouvant un commencement de décomposition.

Une dissolution d'oxalhydrate neutre d'ammoniaque, exposée à l'air, dépose des cristaux de bi-sel.

L'oxalhydrate neutre d'ammoniaque est très-soluble, et non susceptible de cristalliser.

Oxalhydrate de potasse. Lorsqu'on neutralise l'acide oxalhydrique avec du bi-carbonate de potasse, et qu'on abandonne la dissolution à l'air, il se produit un sel, neutre aux papiers réactifs, qui cristallise en prismes transparens, obliques, à base rhomboïdale.

Si, au lieu de neutraliser cet acide avec du bi-carbonate de potasse, on laisse un très-petit excès d'acide oxalhydrique, on obtient un sel qui cristallise en prismes aciculaires transparens, à bases obliques, qui rougissent le tournesol.

Oxalhydrates de soude. L'acide oxalhydrique et la soude forment un sel neutre et un sel acide qui ont refusé de cristalliser.

Oxalhydrates de baryte. Si l'on verse de l'oxalhydrate neutre d'ammoniaque ou de potasse, dans du chlorure de barium, en ayant soin que les deux dissolutions soient concentrées, il se forme un précipité blanc floconneux, neutre aux papiers réactifs, soluble dans l'eau froide en excès; évaporé, il n'a présenté que des plaques.

La baryte, traitée par l'acide oxalhydrique en léger excès, donne, par l'évaporation spontanée, un résidu sec ayant l'aspect d'une couche de gomme.

Oxalhydrates de strontiane. Le *sel neutre* se prépare comme celui de baryte; il jouit des mêmes propriétés. Le *sel acide* cristallise en prismes droits transparens, groupés en croix.

Oxalhydrates de chaux. Le *sel neutre* se prépare comme celui de baryte; il est très-peu soluble à froid et à chaud; il ne cristallise pas. Le *sel acide* cristallise en prismes quadrangulaires transparens.

Sesqui-oxalhydrate de zinc. Il se présente en poudre blanche, insoluble dans l'eau froide, et très-peu soluble dans l'eau bouillante. La dissolution rougit peu le tournesol. Il est soluble dans son propre acide. On le prépare en chauffant l'acide oxalhydrique étendu d'eau, avec du

zinc en grenailles ; il y a un grand dégagement d'hydrogène, et le sel acide se précipite sous forme de poudre blanche.

Oxalhydrate de plomb. Ce sel est incolore, insoluble dans un excès de son acide, dans l'alcool, et dans l'eau froide. L'eau bouillante en dissout une très-petite quantité, qu'elle laisse déposer par le refroidissement sous forme de paillettes. Il ne contient pas d'eau de cristallisation.

A 120° il commence à se décomposer, et devient jaune, à 135°, on a des globules jaunes fondus ; à 140° ces globules deviennent roux ; enfin à 150° il sont profondément altérés. Chauffé dans un tube de manière à le charbonner, il donne un résidu qui, versé encore chaud dans l'air, produit des globules incandescens laissant des traces d'une vapeur épaisse.

Oxalhydrate de cuivre. Il dissout le cuivre, et mieux le deutoxide de ce métal ; le sel bleuâtre a refusé de cristalliser.

Oxalhydrate de mercure. Le deutoxide de mercure forme avec cet acide un sel blanc, presque insoluble, qui rougit le tournesol.

ACIDE ULMIQUE.

Lowitz, *Ann. de chim.*, t. 6, p. 15.
Berthollet, *Ann. de chim.*, t. 6, p. 212.
Vauquelin, *Ann. de chim.*, t. 21, p. 44.
Proust, *Ann. de chim.*, t. 33, p. 43 ; et *Journ. de phys.*, t. 63, p. 320.
De Saussure, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 9, p. 379.
Sprengel, *Kastn. archiv.*, t. 7 et 8.
H. Braconnot, *Ann. de chim.*, t. 61, p. 187, et t. 80, p. 289 ; *Ann. de chim. et de phys.*, t. 12, p. 192.
Doebereiner, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 24, p. 335.
Berzelius, *Journ. de pharm.*, t. 15, p. 217.

P. Boulay, *Journ. de pharm.*, t. 16, p. 165.
Malaguti, *Observations inédites.*

3136. Les arbres, et en particulier les ormes, surtout quand ils sont vieux, sont souvent affectés d'une maladie dont le siége est sous l'écorce; elle leur fait sécréter un liquide qui se dessèche à mesure qu'il exsude. Le résidu qu'il laisse, consiste, principalement, en une matière mucilagineuse, et en carbonate ou acétate de potasse. La présence du carbonate de potasse et l'influence de l'air, ne tardent pas à amener un changement dans la nature des matières végétales exsudées; il se forme une matière brune qui se combine avec la potasse. Ce dernier produit recueilli sur les ormes fut d'abord examiné par Vauquelin, et plus tard par Klaproth. M. Thomson lui donna le nom d'*ulmine* que M. Braconnot adopta pour désigner la matière brune combinée avec la potasse, qu'il produisit artificiellement. Cette dénomination a été changée par M. Berzélius, qui propose le nom d'acide *géique*, dérivé du mot terre, parce qu'en traitant le terreau par les alcalis, on dissout une quantité considérable de cet acide.

L'acide ulmique ou géique, paraît se former dans des circonstances extrêmement variées. Mais comme on n'a pas étudié avecsoin, d'une manière comparative, la plupart des substances que l'on rapporte à l'acide ulmique, il est très-possible que toutes ces matières brunes, qui se dissolvent dans les alcalis, et que les acides précipitent, ne soient pas identiques, et qu'elles forment plusieurs espèces réellement distinctes.

Quoi qu'il en soit, ces matières qu'on suppose identiques, se forment dans une multitude de cas où des substances végétales sont abandonnées à l'influence de l'air et de l'humidité, en présence de la potasse ou de son carbonate, ou d'une autre base puissante. Le bois, la paille, beaucoup de principes colorans éprouvent peu à peu cette transformation à l'air libre. C'est ce qui fait que le bois

perd sa solidité et que dans le fumier il y a beaucoup d'acide ulmique en combinaison avec l'ammoniaque développée par la décomposition des matières azotées. Le fil écru paraît coloré par de l'acide ulmique évidemment formé pendant le rouissage. Sous l'eau, cet acide se produit en raison de la solubilité de l'air dans ce liquide. C'est ainsi que les débris de végétaux se changent à la longue, en tourbe, qui n'est pas autre chose que de l'acide ulmique. Dans les lignites, il y a aussi de l'acide ulmique; mais il est toujours acompagné d'une quantité notable de matière bitumineuse. La terre d'ombre, qu'on trouve aux environs de Cologne, et qui n'est qu'une espèce de tourbe; la terre de bruyère, le terreau, sont constitués en très-grande partie par de l'acide ulmique.

Les matières appelées *apothèmes* par M. Berzélius, paraissent être pour la plus grande partie, des combinaisons ulmiques Beaucoup de matières colorantes se changent rapidement à l'air, en présence de la potasse, de la soude, de l'ammoniaque ou des carbonates de ces bases, en une matière brune qui joue, à l'égard de celles-ci, le rôle d'acide. La transformation est beaucoup accélérée par l'action de la chaleur.

Le bois lui-même, chauffé dans un creuset avec de la potasse et un peu d'eau, au contact de l'air, forme de l'ulmate de potasse, et l'acide ulmique que l'on en retire a présenté à M. Braconnot, toutes les propriétés de celui que l'on retire des exsudations des arbres.

L'action de la chaleur transforme en acide ulmique un grand nombre de matières végétales. Les fumerons, le charbon imparfait, en renferment beaucoup. Il y en a dans la suie. Il paraît qu'on en rencontre dans l'acide pyroligneux non purifié, dans le caramel, etc.

L'acide ulmique constitue en grande partie les produits bruns résultant de l'action de l'acide sulfurique sur les matières végétales.

Enfin, quand on traite les carbures de fer et surtout la

fonte, par l'acide sulfurique ou l'acide hydrochlorique, il se forme souvent une matière brune soluble dans les alcalis, qui semble être encore de l'acide ulmique.

3137. Tous ces procédés n'avaient donné qu'un acide amorphe; M. Malaguti est parvenu à se procurer l'acide ulmique en paillettes cristallines.

En faisant bouillir au bain-marie une dissolution de sucre de canne avec une très-petite quantité d'acide nitrique, dans un appareil arrangé de manière que la vapeur, en se condensant, puisse retomber dans le récipient; on remarque au bout de cinq heures d'ébullition, que la liqueur, qui d'abord était incolore, est devenue rouge pâle, et qu'il s'est formé un petit dépôt brunâtre d'acide ulmique. Si on continue l'ébullition, la liqueur devient de plus en plus foncée, et le dépôt d'acide ulmique augmente proportionnellement, et en raison de la coloration. Quand l'ébullition a été soutenue pendant soixante heures, on commence à remarquer la présence de l'acide formique, et on peut séparer cet acide en quantité notable.

Cette expérience répétée avec du sucre de raisin, produit les mêmes résultats, à cela près, que l'apparition de l'acide ulmique a lieu après une ébullition de quatre à cinq heures.

Si on fait ces expériences dans une atmosphère d'hydrogène ou d'acide carbonique, le résultat est encore le même.

Il paraît que tout corps oxigénant, et agissant sur le sucre de raisin d'une manière très-lente, peut produire les mêmes effets.

Le chromate de potasse, et l'oxide d'argent, bouillis avec du sucre de raisin, donnent naissance à de l'acide formique, et de l'acide ulmique. Il faut ajouter que le bichromate de potasse et l'indigo donnent naissance seulement à de l'acide carbonique.

En admettant la composition de l'acide ulmique donnée par M. Boullay, et vérifiée dernièrement par MM. Frémy

et Malaguti sur de l'acide ulmique en paillettes, on peut admettre la théorie suivante, pour représenter cette réaction.

2 at. sucre de raisin. $C^{24}\ H^{28}\ O^{14}$ + six at. oxigène O^{6}	=	3 at. acide formique $C^{12}\ H^{6}\ O^{9}$
		1/5 at. acide ulmique $C^{12}\ H^{6}\ O^{3}$
		16 at. eau $H^{16}\ O^{8}$

L'acide ulmique peut être extrait par le carbonate de potasse, des diverses matières où nous venons de signaler sa présence.

M. Braconnot indique le procédé suivant pour l'obtenir. On chauffe, dans un creuset d'argent, des poids égaux de sciure de bois, ou de chiffons et de potasse caustique avec une petite quantité d'eau. On agite continuellement. La matière se ramollit et se dissout presque instantanément, en se boursouflant beaucoup. On retire le creuset du feu, et l'on continue encore d'agiter. Si on opérait à l'abri du contact de l'air, le ligneux se ramollirait sans former d'acide ulmique. La masse absorbe l'oxigène de l'air pour se convertir en acide ulmique. En versant un acide dans l'ulmate de potasse ainsi formé, on obtient un sel de potasse, et on précipite l'acide ulmique, qu'on recueille sur un filtre. La potasse, en agissant sur le bois à l'aide de la chaleur, forme une combinaison qui précède l'acide ulmique et qu'il faudrait examiner à fond. En même temps il se dégage du gaz hydrogène.

3138. L'acide ulmique est d'un brun presque noir. Desséché, il est très-fragile, et se brise en fragmens anguleux; il est presque insoluble dans l'eau. Précipité de sa dissolution dans un alcali, il est à l'état d'hydrate, et alors il se dissout dans 1500 fois son poids d'eau bouillante, deux mille cinq cents d'eau, à 15 ou 18°, six mille cinq cents d'eau à 0°. Il colore l'eau froide en jaune brun, et l'eau bouillante en brun foncé. Il est insoluble dans l'eau chargée d'un sel, ou acidulée. L'acide sulfurique le dissout sans altération apparente, en se colorant en brun sépia. L'eau le précipite de cette dissolution. L'acide ulmique rougit la teinture de tournesol.

L'acide ulmique donne à la distillation 1/5 de son poids d'un liquide aqueux incolore, renfermant de l'acide acétique, une quantité un peu moindre d'une liqueur huileuse, soluble dans l'alcool et les dissolutions alcalines, et laisse près de la moitié de son poids en charbon d'un aspect bronzé.

La dissolution d'acide ulmique forme, suivant M. Braconnot, dans la dissolution mixte d'acide gallique et de gélatine, un précipité brun, poissant, soluble dans la gélatine en excès. L'eau chargée d'acide ulmique est décolorée presque entièrement par les nitrates de plomb et d'argent qui y font des précipités bruns. Elle est précipitée aussi, mais seulement après quelque temps de mélange, par le nitrate de baryte, le nitrate d'argent, le sulfate de peroxide de fer, l'acétate d'alumine. L'eau de chaux ne produit rien dans la solution d'acide ulmique; mais la chaux en poudre la décolore en grande partie. Avec l'oxide de plomb, la décoloration est complète.

L'acide ulmique est soluble dans l'alcool, qui par l'évaporation spontanée, l'abandonne en paillettes cristallines.

Les expériences faites par M. Boullay, pour arriver à la connaissance de la composition de l'acide ulmique, me paraissent dignes de confiance. D'après lui, une proportion de cet acide contient :

60 at. carbone	—	2295,6	ou bien	57,64
30 at. hydrogène	—	187,2		4,70
15 at. oxigène	—	1500,0		37,56
		3982,8		100,00

L'acide ulmique joue un rôle important dans le fumier, le terreau, la terre de bruyère. Il agit probablement comme engrais puissant, soit à l'état libre, soit à l'état d'ulmate soluble à base d'ammoniaque ou même de chaux.

L'ulmate d'ammoniaque, que l'on peut préparer en faisant digérer un excès d'acide ulmique hydraté dans l'ammoniaque, est susceptible d'être employé comme couleur de lavis, et donne différentes nuances de brun sépia.

En raison de l'acide ulmique qu'elle contient, la suie en poudre donne, d'après M. Braconnot, par son mélange avec de l'eau sans colle, et de la chaux éteinte, une matière colorante brune, susceptible d'être appliquée comme teinte de fond dans la fabrication des papiers peints.

Les ulmates solubles peuvent servir à teindre en couleur fauve les laines, soies et cotons alunés.

ACIDE PECTIQUE.

PAYEN, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 26, p. 331.
H. BRACONNOT, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 28, p. 173; et t. 30, p. 102.
VAUQUELIN, *Journ. de pharm.*, t. 15, p. 340.

3139. Le nom par lequel on désigne cet acide rappelle la propriété qu'il possède de former des gelées volumineuses, soit par lui-même quand il est à l'état d'hydrate, soit quand on le combine aux bases de manière à former des sels hydratés. La gelée d'acide pectique hydraté est incolore, insipide, légèrement acide, insoluble dans l'alcool, et fort peu soluble dans l'eau, surtout à froid. Exposée à une douce chaleur, elle se dessèche peu à peu, en diminuant considérablement de volume. La quantité d'eau que l'acide pectique et les pectates peuvent retenir, sans perdre leur état solide, est en quelque sorte prodigieuse. Cette propriété de l'acide pectique et des pectates solubles est encore exaltée par l'addition du sucre.

L'acide pectique donne à la distillation beaucoup d'huile empyreumatique, et laisse un abondant résidu de charbon. Il ne se dégage pas de produits ammoniacaux, ce qui prouve qu'il ne contient pas d'azote.

L'acide sulfurique le noircit en dégageant de l'acide sulfureux; l'acide nitrique le convertit en acides oxalique et mucique. La potasse caustique, en fusion, le transforme facilement en acide oxalique. Les carbonates alcalins en dissolution, sont décomposés par l'acide pectique à l'aide d'une légère chaleur, et l'acide carbonique se dégage.

Il existe dans les végétaux deux substances, qui, l'une ou l'autre, forment le principe de presque toutes les gelées que l'on peut extraire des différentes parties des plantes.

De ces deux substances, l'une est l'acide pectique, qui se trouve, d'après M. Braconnot, dans les betteraves, les carottes, les navets, les tubercules de dahlia et de topinambour; dans les racines de phytolacca, de scorzonère, de pivoine, de phlomide tubéreuse, de patience, de filipendule; dans les bulbes et particulièrement dans l'ognon commun; dans les tiges et feuilles des plantes herbacées; dans les couches corticales de presque tous les arbres qui le fournissent souvent incolore, tel est le sureau, et qui le donnent quelquefois souillé d'une matière rouge, comme c'est le cas dans le cerisier, l'érable et le coudrier; dans les fruits, c'est-à-dire les pommes, les poires, les prunes et les fruits des cucurbitacées; dans les graines; enfin, dans la sciure de bois.

L'autre a été appelée *pectine* par le même chimiste. Elle existe dans les groseilles et la plupart des fruits, et dans les écorces de presque tous les arbres. Il est rare qu'une partie quelconque d'une plante ne contienne pas l'une ou l'autre de ces deux substances. La pectine peut passer à l'état d'acide pectique avec une extrême facilité. Les alcalis caustiques opèrent cet effet instantanément. Comme l'étude de la pectine est postérieure à celle de l'acide pectique, il est facile de comprendre qu'une partie des végétaux ou des organes où l'on a signalé cet acide pourrait bien contenir de la pectine seu-

lement. En tout cas, l'étroite liaison qui existe entre ces deux corps, nous engage à les étudier ensemble.

Pour se procurer facilement l'acide pectique, on réduit en pulpes des navets ou des carottes, au moyen d'une râpe; on en exprime le suc, et on lave à extinction le marc qu'on a placé dans un sac, afin de le presser avec plus de facilité. Si on opère les lavages avec de l'eau qui contienne du sulfate de chaux, une partie de l'acide pectique pourra passer à l'état d'un composé insoluble dans l'eau ou dans les carbonates alcalins. Mais il est aisé de détruire cet effet au moyen d'un petit excès de carbonate de soude ajouté à l'eau destinée au lavage. La pulpe étant convenablement lavée, on la délaie dans six ou huit fois autant d'eau; on y ajoute environ un dixième de son poids en carbonate de soude cristallisé, ou bien un cinquantième de potasse caustique. On fait bouillir le tout pendant une demi-heure. On filtre la liqueur bouillante, et on peut précipiter l'acide pectique au moyen d'un acide; mais il est alors difficile à laver. On décompose donc de préférence le pectate alcalin par du chlorure de calcium, très-étendu d'eau; on forme ainsi un pectate de chaux tout-à-fait insoluble, qu'on lave et qu'on fait bouillir avec de l'eau aiguisée d'un peu d'acide hydrochlorique, qui s'empare de la chaux et qui met en liberté l'acide pectique. Enfin, l'acide pectique doit être encore lavé à l'eau froide.

La propriété que l'acide pectique possède de former une gelée qui, par elle-même, est dépourvue de saveur, en retenant en combinaison avec lui une quantité d'eau considérable, le rend propre à diverses applications dont on pourrait, dans certains cas, tirer un parti avantageux. En ajoutant à cette substance des matières sapides, on en fait avec facilité des gelées rafraîchissantes, agréables, et très-convenables pour satisfaire les malades dont on veut tromper l'appétit désordonné. Voici la recette que donne M. Braconnot pour faire des gelées d'acide pectique. On

prend 1 p. d'acide pectique gélatineux et 3 p. d'eau distillée ; on y verse, peu à peu, une dissolution de potasse ou de soude faible, jusqu'à ce que la liqueur soit un peu alcaline ; on chauffe et on ajoute 3 p. de sucre dont une portion a été frottée sur de l'écorce de citron, puis un peu d'acide hydrochlorique étendu, et on agite. Bientôt on n'a plus qu'une masse gélatineuse sucrée et aromatisée avec l'essence de citron. On peut faire d'une manière semblable des gelées à la vanille, à la fleur d'orange, au girofle, à la muscade, à la cannelle, à la rose, etc. L'alcool aromatisé forme également des gelées agréables avec le pectate de potasse sucré. L'acide pectique peut servir encore à faire des limonades et des conserves gélatineuses. Toutes ces préparations ne sont pas à l'abri de la moisissure, mais elles ne sont pas susceptibles d'aigrir. On peut les administrer comme antidotes émolliens dans tous les cas d'empoisonnemens. Nous allons voir, d'après la nature des propriétés des pectates, que ceux qui sont solubles sont capables d'anéantir l'action funeste de certains poisons minéraux et en particulier des sels de plomb, de cuivre, de zinc, d'antimoine ou de mercure. Il n'en serait pas de même des empoisonnemens par le sublimé corrosif, le nitrate d'argent ou l'émétique; car les précipités formés par ces sels sont sensiblement solubles dans un excès de la gelée pectique.

PECTATES. Les pectates de potasse, de soude et d'ammoniaque sont solubles dans l'eau ; mais ils en sont précipités à l'état de gelée, même par des sels qui sont sans action sur eux. La potasse et la soude produisent dans leurs dissolutions un précipité formé de sous-pectate de ces bases, d'après M. Braconnot. L'ammoniaque ne produit pas cet effet, et peut être séparé du pectate neutre par l'alcool. Le pectate neutre d'ammoniaque devient acide par la dessiccation, et reprend ensuite l'état gélatineux dans l'eau.

Les bases dont les carbonates sont insolubles, forment avec l'acide pectique des combinaisons insolubles. Le meilleur moyen de les obtenir pures, consiste à les préparer par double décomposition par le pectate neutre d'ammoniaque. Quelques uns d'entre ces pectates sont un peu solubles dans les solutions de pectates alcalins : tels sont ceux d'antimoine, de mercure, d'argent; mais cela n'a pas lieu pour les pectates de zinc, de plomb et de cuivre.

Pectate de potasse. Le pectate neutre de potasse se présente, après dessiccation, sous la forme d'une masse fendillée et gommeuse. Il se redissout très-lentement dans l'eau froide : il n'a pas de saveur. Jeté sur une plaque chauffée au rouge sombre, il se transforme en ulmate de potasse. A une température plus élevée, il se boursoufle considérablement, et finit par laisser un mélange de charbon et de carbonate de potasse. Ce sel, ainsi qu'on l'a dit, constitue avec la potasse un sous-sel peu soluble. Une addition de potasse précipite donc ses dissolutions. On s'explique, par là, comment dans la préparation de l'acide pectique par la potasse caustique, il est indispensable d'éviter un excès d'alcali. Il est formé de

acide pectique	—	85
potasse	—	15
		100

Le poids atomique apparent de l'acide pectique serait donc de 3343; mais comme ce sel renfermait certainement de l'eau, ce poids doit être trop fort.

Pectate de cuivre. Il s'offre à l'état d'hydrate, en grumeaux verts gélatineux, sur lesquels l'eau froide ou chaude et l'acide acétique faible sont sans action. L'acide nitrique étendu s'empare de la base, et met l'acide pectique en liberté. Il en est de même des autres acides puissans. La potasse caustique s'empare d'une partie de l'acide, en laissant un sous-pectate.

PECTINE.

Braconnot, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 47, p. 266, et t. 50, p. 381.

3140. Nous plaçons ici, comme nous l'avons indiqué, une substance neutre, qui paraît avoir avec l'acide pectique des rapports analogues à ceux qui existent entre l'acide esculique et la saponine, et peut-être entre l'acide stéarique et la stéarine.

On rendrait un grand service à la chimie organique en étudiant à fond la nature de la pectine et de l'acide pectique, et en recherchant en vertu de quelles modifications le premier de ces corps donne naissance au second ; car ces deux corps appartiennent à un groupe destiné à s'accroître.

On connaît depuis long-temps l'existence d'une matière gélatineuse dans les fruits, mais on était peu d'accord sur ses propriétés. Vauquelin, qui l'avait rencontrée dans la casse et le tamarin, croyait dans ces derniers temps qu'elle ne différait pas de l'acide pectique. John, au contraire, la supposait identique avec la bassorine. M. Guibourt avait donné le nom de grossuline à un produit obtenu du jus de groseilles fermenté et qui semble résulter d'une altération.

Le principe gélatineux peut être séparé de tous les fruits par le moyen de l'alcool qui le précipite sous la forme d'une gelée. Ainsi obtenu du jus de groseilles nouvellement exprimé, il est en quantité peu considérable, si on a voulu ménager l'alcool ; mais en abandonnant le mélange à lui-même pendant un ou deux jours, toute la matière muqueuse se coagule en une masse de gelée tremblante, qui ne demande plus qu'à être exprimée graduellement et bien lavée avec de l'alcool affaibli, pour fournir le principe gélatineux dans un état de pureté suffisant.

Desséché, il est en fragmens membraneux, demi-transparens, qui ressemblent à de la colle de poisson.

Ainsi desséché et plongé dans environ cent fois son poids d'eau froide, il s'y gonfle excessivement, et finit par s'y dissoudre en entier, donnant alors une masse de gelée homogène ayant l'aspect de l'empois, mais ne produisant aucune réaction bleue par l'iode.

L'eau, à la température de l'ébullition, paraît avoir moins d'action sur la pectine desséchée que l'eau froide. Elle se dissout aussi jusqu'à un certain point dans l'alcool très-affaibli et bouillant. Ce principe gélatineux bien purifié ne rougit pas le papier de tournesol. Il n'a point, à beaucoup près, les propriétés collantes de la gomme arabique.

Un des caractères les plus saillans de ce corps, consiste en ce qu'il est transformé en totalité et instantanément en acide pectique sous l'influence de la plus légère trace d'un alcali fixe.

Le carbonate de potasse transforme aussi cette matière en acide pectique; mais le carbonate de soude ainsi que l'ammoniaque concentré n'ont point cette propriété.

En ajoutant un excès de potasse ou de soude à la dissolution du principe gélatineux, toute la matière muqueuse se précipite aussitôt à l'état de sous-pectate alcalin.

L'eau de chaux peut convertir le principe gélatineux, du moins en partie, en acide pectique.

Ce principe est précipité en masses gélatineuses, solubles dans l'acide nitrique affaibli, par les sels solubles de baryte et de strontiane, l'acétate de plomb, le nitrate de cuivre, les nitrates de mercure, le sulfate de nickel, le chlorure de cobalt.

Il n'est point affecté par l'infusion de noix de galles.

A la distillation, il fournit, sans se fondre, de l'huile empyreumatique et un produit acide dans lequel M. Braconnot n'a pu reconnaître la présence de l'ammoniaque.

Il reste un charbon fort abondant, qui laisse après sa combustion une cendre jaunâtre formée de carbonate de chaux, de sulfate de chaux, d'oxide de fer, et de phosphate de chaux.

Traité par l'acide nitrique, il fournit des acides mucique et oxalique, et à peine des traces de jaune amer.

L'acide hydrochlorique chauffé avec la dissolution de cette matière muqueuse, détermine une réaction qui fait prendre au mélange une belle couleur rouge, et il se forme une matière floconneuse de la même couleur, insoluble dans l'ammoniaque.

Telles sont les propriétés de la matière que M. Braconnot a étudiée sous le nom de pectine et dont il a constaté l'existence dans les prunes, les pommes, les abricots et d'autres fruits.

L'analyse de la pectine n'a point été faite; elle présenterait cependant un grand intérêt. Il faudrait chercher si cette matière peut se combiner avec l'oxide de plomb, car il est possible que cet oxide n'agisse pas sur elle à la manière de la potasse et de la soude et ne la convertisse point en acide pectique. En considérant la conversion si facile de la pectine en acide pectique sous l'influence d'un alcali, on serait porté à penser que la pectine éprouve une modification isomérique, ou bien qu'elle perd ou gagne de l'eau seulement. Mais il est encore possible qu'il se produise une troisième matière, qui serait soluble et qui aurait échappé à la sagacité de M. Braconnot. Il existerait alors, comme je le disais en commençant cet article, entre la pectine et l'acide pectique, le même rapport qu'entre la stéarine et l'acide stéarique.

ACIDE CAHINCIQUE.

FRANÇOIS, CAVENTOU et PELLETIER, *Journ. de pharm.*, t. 16, p. 465.
LIEBIG, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 47, p. 186.

3141. Cet acide a été découvert dernièrement dans l'écorce de la racine de cahinca, plante de la famille des rubiacées qui croît au Brésil, et que les indigènes emploient contre les fièvres intermittentes, l'hydropisie, et dans quelques autres maladies. Après avoir traité la racine par l'alcool, et évaporé la liqueur à siccité, on dissout le résidu dans l'eau, on précipite par la chaux, jusqu'à ce que la dissolution perde son amertume; et, en décomposant le sel calcaire qui se dépose par l'acide oxalique, on obtient l'acide cahincique. On le purifie par des cristallisations réitérées.

On peut encore se procurer plus directement cet acide, en versant par gouttes de l'acide hydrochlorique ou acétique dans une décoction aqueuse de racine de cahinca; l'acide cahincique se dépose lentement pendant plusieurs jours et à l'état de petits cristaux; mais il est très-coloré, et il en reste d'ailleurs une quantité notable en dissolution dans la liqueur, à cause de la matière colorante qui le retient.

L'acide cahincique ne se dissout que dans six cents fois son poids d'eau, et dans à peu près la même quantité d'éther sulfurique. Il est au contraire très-soluble dans l'alcool; et sa dissolution, saturée à chaud, donne des cristaux par le refroidissement. Il cristallise en petites aiguilles blanches, déliées, réunies en rosaces : il n'a pas d'odeur. Sa saveur ne se fait pas sentir d'abord, et développe ensuite une forte amertume. Une température de 100° ne lui enlève qu'un peu d'eau de cristallisation; mais, quand on le chauffe à la lampe à alcool dans un tube de verre, il se ramollit, et se char-

bonne, en répandant une vapeur blanche, et déposant une masse concrète ou de très-petits cristaux légers. Les produits sublimés sont dépourvus d'amertume et ne renferment pas d'ammoniaque.

L'acide sulfurique dissout l'acide cahincique en le charbonnant immédiatement. L'acide hydrochlorique en opère la solution, et se prend, presque à l'instant, en masse gélatineuse que l'eau réduit en flocons blancs, translucides, et toute substance amère disparaît. L'acide nitrique se comporte de même; et, par une action très-prolongée, il produit une matière jaune amère, sans aucune trace d'acide oxalique. Etendus, les acides hydrochlorique et nitrique dissolvent à peine l'acide cahincique. L'acide acétique concentré le dissout à froid et le convertit, sous l'influence de la chaleur, en masse gélatineuse insipide.

L'acide cahincique forme, avec la potasse, l'ammoniaque, la baryte et la chaux, des sels neutres solubles dans l'eau et dans l'alcool. Les acides forts en précipitent l'acide ; leurs dissolutions dans l'eau ne donnent pas de cristaux. L'eau de chaux forme dans la dissolution aqueuse de cahincate neutre de chaux un abondant précipité de sous-sel soluble dans l'alcool bouillant, d'où il se dépose en larges flocons blancs, très-alcalins.

D'après M. Liebig, l'acide cahincique serait formé de

Carbone.	57,38
Hydrogène. . . .	7,48
Oxigène.	35,14
	100,00

A l'état cristallisé, il contient en outre de l'eau, qu'il perd à 100°. La quantité s'en élève à 9 p. 100. Ces résultats indiqueraient la formule suivante :

15 at. carbone. . .	57,4
12 at. hydrogène. .	7,5
3,5 at. oxigène. . .	35,0
	99,9

Le poids atomique étant inconnu, elle ne peut être discutée.

On voit que l'acide cahincique exigerait de nouvelles études. Outre son analyse qui a besoin d'être revue, il faudrait examiner le sublimé cristallin qu'il donne par la chaleur et qui paraît constituer quelque nouvel acide pyrogéné. On aurait, en outre, à étudier, avec soin, la nature et le mode de production de la gelée qui se forme, quand on traite l'acide cahincique par les acides énergiques. On sait seulement qu'elle est blanche, styptique, incristallisable et insoluble dans l'eau; qu'elle se dissout dans les alcalis et que les acides la précipitent en une gelée analogue à l'acide pectique, mais soluble dans l'alcool, ce qui distingue ces deux corps. Remarquons, en terminant, que l'acide cahincique semble avoir quelque rapport avec la salicine, soit par les propriétés, soit même par la composition.

Acide strychnique.

Pelletier et Caventou, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 10, p. 169.

3142. Cet acide, qui a quelque rapport avec l'acide malique, a été découvert par MM. Pelletier et Caventou, qui le trouvèrent dans plusieurs espèces de strychnos : la fève de Saint-Ignace, la noix vomique, le bois de couleuvre. Il y est combiné avec la strychine. Il fut d'abord nommé acide igasurique, du nom malais de la fève de Saint-Ignace. M. Caventou jugea, plus tard, à propos de lui donner le nom d'acide strychnique.

Pour se le procurer, on épuise par l'éther la fève de Saint-Ignace ou la noix vomique; on la traite ensuite par l'alcool et on évapore la dissolution alcoolique; on ajoute de l'eau au résidu, on filtre et on fait digérer la liqueur avec de la magnésie caustique. Il se fait un strychnate sen-

siblement insoluble à froid. On le lave à l'eau froide, et, après l'avoir séché, on enlève la strychnine par l'alcool bouillant. Enfin, on dissout le strychnate de magnésie dans une grande quantité d'eau bouillante; on filtre promptement; on mêle la dissolution avec de l'acétate de plomb, et l'on traite le strychnate de plomb qui s'est précipité par l'hydrogène sulfuré.

La dissolution d'acide strychnique que l'on obtient par ce moyen, fournit par l'évaporation un sirop brunâtre, d'où l'acide se dépose en grains durs et cristallins.

Sa saveur est très-styptique et acide. Il se dissout dans l'eau et dans l'alcool.

Strychnates. Les strychnates de potasse et de soude sont très-solubles dans l'eau et dans l'alcool. Celui de baryte est très-soluble dans l'eau, et se dépose sous forme de végétations spongieuses, quand on évapore sa dissolution.

Les sels de fer, de mercure et d'argent n'éprouvent aucun changement de la part du strychnate neutre d'ammoniaque. Mais ce sel colore en vert les dissolutions salines de cuivre, et au bout de quelque temps il s'y forme un précipité d'un vert clair, peu soluble dans l'eau, que MM. Pelletier et Caventou regardent comme un caractère propre à faire reconnaître la présence de l'acide strychnique.

ACIDE FUNGIQUE.

H. Braconnot, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 79, p. 265, et t. 87, p. 237.

3143. M. Braconnot a rencontré cet acide, qui a quelque analogie avec l'acide lactique, dans un grand nombre de champignons, et ordinairement à l'état de combinaison avec la potasse.

En faisant bouillir le suc du bolet du noyer, le filtrant, l'évaporant et traitant le résidu par l'alcool, celui-ci laisse du fungate de potasse. On le dissout dans l'eau, et on produit du fungate de plomb par double décomposition. On décompose ce dernier par l'acide sulfurique étendu de dix fois son poids d'eau. On sature ensuite l'acide fungique par l'ammoniaque, et on fait cristalliser plusieurs

fois de suite le sel qui en résulte pour le purifier. On le convertit de nouveau en fungate de plomb, et on isole l'acide fungique de l'oxide de plomb au moyen de l'acide sulfurique étendu, ou du gaz hydrogène sulfuré.

L'acide fungique possède une saveur très-aigre. Il est incristallisable et déliquescent.

FUNGATES. Les fungates de potasse et de soude sont très-solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, incristallisables. Celui d'ammoniaque, au contraire, cristallise facilement, quand il contient un excès d'acide, en prismes hexaèdres réguliers, solubles dans deux fois leur poids d'eau à 18°. Les fungates de baryte, de chaux et de magnésie, sont cristallisables. Celui de baryte exige quinze fois son poids d'eau, et celui de chaux quatre-vingts fois pour se dissoudre à la température ordinaire. Les fungates d'alumine et de manganèse se dessèchent en masses gommeuses. Le fungate de zinc cristallise en parallélipipèdes. Les fungates de plomb et d'argent sont insolubles dans l'eau, et très-solubles dans un excès d'acide.

ACIDE ÉQUISÉTIQUE.

BRACONNOT, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 39, p. 10.

3144. M. Braconnot a trouvé l'acide équisétique combiné à la magnésie, et à quelques traces de potasse et de chaux dans l'equisetum fluviatile. Il est assez vraisemblable qu'il existe dans d'autres espèces de prêles.

Après avoir obtenu le suc des tiges fraîches de la prêle fluviatile, on l'évapore à consistance sirupeuse en enlevant les sels qui se déposent pendant la concentration. On épuise le sirop par l'alcool bouillant; on dissout le résidu dans l'eau, et on verse dans la dissolution de l'acétate de baryte jusqu'à ce qu'il cesse de se précipiter du phosphate de baryte. On sépare la liqueur du précipité, on y verse de l'acétate de plomb qui forme de l'équisétate de plomb insoluble, et on décompose celui-ci par l'acide sulfurique ou l'hydrogène sulfuré. La liqueur acide, évaporée jusqu'à consistance sirupeuse, donne par le refroidissement des cristaux d'acide équisétique. On en sépare une petite quantité de phosphates de baryte et de chaux dont il est accompagné, en le dissolvant dans

l'alcool. Enfin, pour enlever la matière colorante, on verse dans l'acide en dissolution dans l'eau un peu de nitrate de plomb qui la précipite. On filtre la liqueur, et on y verse de l'acétate de plomb pour reproduire un équisétate de plomb pur. Il ne reste plus qu'à extraire l'acide de l'équisétate de plomb qui se précipite.

L'acide équisétique cristallise en aiguilles radiées ou en cristaux confus inaltérables à l'air. Sa saveur est acide, et moins forte que celle de l'acide tartrique. Il se dissout moins bien que lui, dans l'eau et dans l'alcool. Quand la dissolution aqueuse est un peu concentrée, par l'évaporation, elle donne naissance à des croûtes cristallines, qui se renouvellent à mesure qu'on les brise. La chaleur en opère d'abord la fusion, puis la décomposition, qui s'effectue avec boursouflement; il produit un liquide acide incristallisable, avec une petite quantité d'huile empyreumatique.

ÉQUISÉTATES. Les équisétates de potasse et de soude sont déliquescens et incristallisables ; mais celui d'ammoniaque cristallise. L'équisétate de baryte est très-soluble, et sa dissolution évaporée laisse un résidu qui ressemble à un émail blanc. Les équisétates de chaux, de magnésie et de zinc sont très-solubles dans l'eau, et restent après son évaporation sous forme de masses gommeuses, inaltérables à l'air. Tous les sels que nous venons de citer sont insolubles dans l'alcool. L'acide équisétique ne produit pas de précipité dans les sels de protoxide de fer, et en fait un dans ceux de peroxide. Les équisétates de plomb et de protoxide de mercure sont insolubles dans l'eau et dans l'acide acétique, mais se dissolvent dans l'acide nitrique. L'acétate de plomb, le protonitrate de mercure forment dans la dissolution aqueuse de cet acide des précipités blancs caillebotés qui sont redissous par un excès d'acide nitrique. Quand il est pur, il ne trouble ni le nitrate de plomb ni le nitrate d'argent, sels qui sont précipités par l'équisétate de potasse. Il en est de même du protochlorure d'étain. L'équisétate de cuivre est presque insoluble. On l'obtient facilement par double décomposition. Quand on le prépare avec des liqueurs étendues, le précipité qui se forme est cristallin, grenu, brillant et du plus beau vert-bleuâtre.

Parmi tous les acides que le défaut de renseignemens m'oblige à grouper sans ordre dans ce chapitre, l'acide

équisétique est certainement le plus digne d'attention; il se rapproche tant de l'acide tartrique ou quinique, qu'un travail analytique qui en fixerait la nature conduirait sans doute à des résultats importans.

ACIDES VERDEUX ET VERDIQUE.

3145. M. Runge a trouvé dans un grand nombre de familles végétales un acide qu'il a appelé verdique, à cause de la propriété qu'il possède de verdir à l'air en formant un autre acide plus oxigéné. M. Berzélius a proposé d'appeler verdeux le premier de ces acides, réservant le nom d'acide verdique à celui qu'il forme en absorbant de l'oxigène.

L'acide verdeux s'est rencontré dans les cinarocéphales, les eupatoriées, les chicoracées, les valérianées, les caprifoliées, et dans plusieurs ombellifères et plantaginées. On l'extrait de la racine de scabiosa succisa, réduite en poudre après avoir été desséchée et préalablement dépouillée de ses fibres. On l'épuise par l'alcool, on concentre la liqueur, et on y verse de l'éther. On dissout dans l'eau les flocons qui en sont précipités ; on mêle la dissolution avec de l'acétate de plomb qui forme un précipité, que l'on traite par l'hydrogène sulfuré. Celui-ci laisse l'acide verdeux en dissolution dans l'eau. Par l'évaporation on obtient l'acide sous forme d'une masse jaune inaltérable à l'air.

Le verdite d'ammoniaque ou tout autre verdite alcalin, étant exposé à l'air, verdit peu à peu en absorbant l'oxigène. Les acides en précipitent ensuite de l'acide verdique d'un rouge brun. Les verdites de la seconde section et ceux des suivantes sont jaunes.

Les verdates sont tout verts, et présentent dans leur composition une proportion d'oxigène de plus qu'il n'y en a dans les verdites, d'après les essais analytiques de M. Runge. Tous ces faits sont si curieux, qu'il est à désirer qu'on les vérifie avec soin.

CHAPITRE VII.

MÉTHYLÈNE *et ses combinaisons.*

3146. Les corps que nous allons étudier possèdent une foule de propriétés, qui les rapprochent de l'ammoniaque; ils contrastent avec les acides que nous venons de décrire, car ils jouent le rôle de bases énergiques. Leur composition plus simple, car ce sont des carbures d'hydrogène, nous aurait autorisé à tracer leur étude, dès les premiers pas que nous avons faits dans l'examen des combinaisons organiques. A certains égards, même, elle aurait été mieux placée, si elle avait précédé l'examen des acides, car elle jette un grand jour sur la composition de ces derniers.

Nous verrons, en effet, que ces carbures d'hydrogène produisent des sels acides, qui jouissent de toutes les propriétés que l'on connaît aux acides organiques. C'est par suite de cette comparaison, que je n'ai pas craint d'avancer dans le cours du Collége de France, en 1828, que les acides organiques pouvaient être considérés comme des sels acides ayant pour base des carbures d'hydrogène variables. Les expériences récentes de M. Mitscherlich, dont il sera question plus loin, font voir qu'en effet l'acide benzoïque se représente par un bicarbonate de bicarbure d'hydrogène. Sans adopter trop vite une telle opinion, il me sera permis de remarquer qu'elle prouve, au moins, qu'un illustre chimiste n'était pas fondé à taxer d'*absurdité* la pensée que je viens de rappeler, et dont j'accepte hautement la responsabilité. (BERZÉLIUS, *Traité de Chimie*, t. 5, p. 18.)

Dans l'opinion de M. Berzélius, un acide organique est

un corps dont on se fait une idée complète, par les caractères qui ont été étudiés jusqu'à présent. A mon avis, il en est autrement, et si l'étude des acides telle qu'on l'a faite nous donne à connaître les propriétés distinctives de ces corps, on sera forcé de convenir qu'elle n'en dévoile pas la nature intime. En émettant une opinion sur celle-ci, j'ai eu pour but de provoquer des expériences, ou de mettre en mesure de tirer parti de quelque réaction fortuite, qui viendra, tôt ou tard, vider la question.

Les carbures d'hydrogène forment des sels acides dont le nombre deviendra probablement très-considérable par la suite, et dont l'histoire se liera nécessairement à celle des acides organiques proprement dits. On aurait pu, dès à présent, confondre ces corps; mais j'ai voulu rester fidèle au système de classement que j'ai adopté, et qui consiste à grouper autour d'un radical, toutes les combinaisons qu'il paraît capable de produire. En conséquence, ces sels acides seront décrits, ici, à côté des sels neutres qui leur correspondent.

Je dois rappeler, ici, que les substances de cette nature sont l'objet de discussions que j'ai déjà essayé d'apprécier dans le troisième chapitre de ce volume. Je n'y reviendrai pas. Je décrirai ces corps, comme je les vois, c'est-à-dire, comme des carbures d'hydrogène capables de contracter des combinaisons intimes avec les acides, et jouant ainsi le rôle des bases minérales, et, en particulier, le rôle de l'ammoniaque.

Ces carbures d'hydrogène sont remarquables par leur composition, ainsi qu'on le voit dans le tableau suivant :

$C^4 H^4$ — méthylène.
$C^8 H^8$ — hydrogène bicarboné.
$C^{16} H^{16}$ — carbure d'hydrogène.
$C^{20} H^{16}$ — citrène. Essence de citron.
$C^{40} H^{32}$ — thérébène. Essence de térébenthine.
$C^{40} H^{16}$ — naphtalène ou naphtaline.
$C^{60} H^{24}$ — para naphtalène.
$C^{24} H^{12}$ — benzène ou benzine.

Les lacunes qui restent entre ces diverses formules, les cas nombreux d'isomérie qu'elles présentent, tout annonce que les carbures d'hydrogène se multiplieront beaucoup, et deviendront le pivot sur lequel roulera toute la chimie organique.

Celui d'entre eux que nous allons étudier le premier mérite cette place, tant par la simplicité de sa composition que par la netteté des phénomènes auxquels il donne naissance.

MÉTHYLÈNE.

PHILIPS TAYLOR, *Philosophical journal*, 1812.
COLIN, *Ann. de chim. et de phys*, t. 12, p. 206.
DOEBEREINER, *schweigger journal*, t. 32, p. 487.
MACAIRE et MARCET fils, *Bibl. univ.*, t. 24, p. 126.
LIEBIG, *Journ. de pharmac.*, t. 19, p. 390.
DUMAS et PELIGOT, *Mémoire lu à l'Académie* le 27 octobr1833.

3147. Les produits nombreux et remarquables qui se forment par la distillation du bois, ont été soumis à un examen attentif, dans ces derniers temps, par divers chimistes. Parmi ces produits, il en existe un que l'on a désigné successivement sous les noms *d'éther pyroligneux*, *d'esprit de bois*, et *d'esprit pyroxylique*. MM. Dumas et Péligot, dont le travail nous servira de guide, ont reconnu à ce corps tous les caractères d'un véritable alcool isomorphe avec l'alcool ordinaire.

L'esprit de bois se trouve en dissolution dans la partie aqueuse des produits de la distillation du bois. Celle-ci étant décantée, pour la séparer du goudron non dissous, on la soumet à la distillation dans les fabriques, afin d'en extraire, au moins en partie, le goudron qu'elle tient en dissolution. C'est dans les premiers produits que donne cette distillation qu'il faut chercher l'esprit de bois.

On recueille donc les dix premiers litres provenant de chaque hectolitre de liqueur mise en distillation, et on soumet ce produit brut à des rectifications répétées, comme s'il s'agissait de concentrer de l'eau-de-vie. Pour abréger, on peut, dès la première de ces rectifications, mettre dans l'alambic de la chaux vive qui retient l'eau, sans altérer l'esprit de bois. Dans tous les cas, on ne parvient à une rectification absolue du produit, qu'en faisant usage de ce réactif.

Le produit brut, tel qu'on peut se le procurer dans les fabriques de vinaigre de bois, sans déranger en rien la marche du travail, renferme de l'huile volatile, de l'acétate d'ammoniaque, et une matière qui se colore en brun à l'air, avec une grande facilité. Toutes ces matières disparaissent par des rectifications convenables sur la chaux vive. On est surpris quand on fait la première, de la grande quantité d'ammoniaque qui se dégage au moment de l'addition de la chaux.

L'esprit de bois est pur, quand il ne se colore point à l'air, qu'il se mêle à l'eau en toutes proportions sans la troubler, qu'il ne forme pas dans le proto-nitrate de mercure un précipité noir, et quand il est d'ailleurs, sans action sur les papiers réactifs. Lorsqu'il offre ces caractères il ne peut renfermer que de l'eau, dont la chaux le débarrasse.

Comme le point d'ébullition de l'esprit de bois est très-bas, toutes les rectifications se font aisément au bain-marie, et par cette même raison, il est facile de concevoir qu'au moyen de simples distillations, on peut arriver à le débarrasser de la presque totalité des substances qui l'accompagnent; il conserve seulement un peu d'eau que l'on n'en retire bien qu'au moyen de la chaux vive.

Pour compléter ces renseignemens généraux, nous allons donner, ici, les détails d'un traitement qu'on a fait subir à l'acide brut, dans l'usine de Choisy-le-Roi.

On a distillé, à feu nu, 4 hectol. d'acide bien décanté. On a recueilli environ 30 litres des premiers produits condensés. Cette liqueur était très-acide, et marquait zéro à l'aréomètre. Elle était jaunâtre, un peu trouble, et ne présentait pas d'huile libre.

Mêlée de chaux éteinte, elle a donné un grand dégagement d'ammoniaque; on l'a distillée au bain-marie. La liqueur obtenue a été immédiatement redistillée sur de nouvelle chaux, au bain-marie. Le produit de cette seseconde rectifiation bouillait à 90° C., et brûlait comme de l'alcool faible. Au bout de quelques jours, cette liqueur avait laissé déposer une poussière d'un rouge brun qu'on a séparée.

Comme le liquide renfermait beaucoup d'ammoniaque libre, on l'a saturé par l'acide sulfurique. A l'instant, il s'est déposé du goudron qui l'a troublé. On a soumis le tout à une nouvelle distillation au bain-marie, en divisant le produit définitif en deux parties d'un litre chacune, à peu près. La première bouillait à 70° et la seconde à 80°; l'une et l'autre étaient troublées par l'eau.

Deux rectifications, avec un poids de chaux vive en poudre, égal à celui de la matière, fournissent alors l'esprit de bois pur.

D'après cette expérience, on peut conclure que les produits aqueux de la distillation du bois contiennent bien près d'un centième d'esprit, car dans une expérience où se présentaient tant de causes de pertes, on en a retiré environ 1/200. Ce rapport ne pourra s'établir plus exactement, que par des épreuves analogues à celles sur lesquelles repose l'essai des vins pour alcool, et varie, sans doute, avec les circonstances de la distillation.

Il est évident que l'appareil de Cellier Blumenthal s'appliquerait d'une manière avantageuse à la rectification de cet esprit, et qu'il rendrait peu nécessaires les divers traitemens qui viennent d'être décrits. Toutefois, à défaut d'un appareil de cette nature, on pourra toujours

avec un alambic ordinaire, se procurer un produit pur, en suivant la marche indiquée, ou du moins, une marche analogue. La suite apprendra si l'esprit de bois mérite d'être regardé, en France, comme un produit commercial, et s'il vaut la peine de s'outiller pour le rectifier, comme on le fait pour la distillation du vin.

La découverte de l'esprit de bois est due à M. Philipps Taylor. Il le trouva en 1812, mais il ne publia ses observations qu'en 1822, et encore, d'une manière occasionelle, dans une lettre adressée aux rédacteurs du *Philosophical journal.*

3148. Nous considérons l'esprit de bois comme un bihydrate de méthylène.

On a donné le nom de *méthylène*, qui dérive de *methy* et *yle*, *vin* et *bois*, à un radical dont il est impossible d'éviter la supposition, si on veut ramener toutes les combinaisons qui vont être décrites, à une théorie commune. Ce radical est un hydrogène carboné, le plus simple de tous, car, par chaque volume, il renfermerait un volume de chacun de ses élémens; ce qui lui assignerait la composition suivante :

4 at. carbone	153,05	ou bien	85,95
4 at. hydrogène	25,00	—	14,05
	178,05	—	100,00

Le méthylène, l'hydrogène bi-carboné, et le carbure d'hydrogène de M. Faraday, seraient donc trois corps isomériques, dans lesquels le nombre des atomes élémentaires irait toujours en doublant, le premier renfermant CH, le second C^2H^2, le troisième C^4H^4.

On n'a pas pu dégager bien exactement le méthylène des matières dont il va être parlé; mais il est facile de voir que ce gaz a été entrevu par plusieurs chimistes, qui ont étudié les gaz formés par la décomposition des matières organiques. C'est un objet bien digne de nouvelles recherches.

3149. *Bihydrate de méthylène, ou Esprit de bois.* L'esprit de bois est un liquide très-fluide, incolore, d'une odeur particulière, à la fois alcoolique, aromatique et mêlée de l'odeur d'éther acétique. Il brûle avec une flamme tout-à-fait semblable à celle de l'alcool.

Il bout à 66°,5, sous la pression de 0,761. Sa tension est fort grande. Sa densité est égale à 0,798, à la température de 20° C., c'est-à-dire, sensiblement la même que celle de l'alcool pur.

Quand il est à peu près pur, il est très-difficile de le distiller, même au bain-marie, à cause des soubresauts continuels qu'on éprouve, soit que le liquide se trouve seul dans la cornue, soit qu'il y ait de la chaux vive en même temps. Les rectifications seraient donc, pour ainsi dire, impraticables, quand l'esprit de bois approche de sa pureté, si on n'avait soin de mettre dans la cornue 30 ou 40 grammes de mercure. Ce corps, en régularisant la distribution de la chaleur, fait disparaître tous les soubresauts; l'ébullition devient uniforme et la distillation facile.

La densité de sa vapeur est égale à 1,120.

Le résultat des analyses donne pour sa composition la formule suivante :

4 at. carbone	153,05	ou bien	37,97
8 at. hydrogène	50,00	—	12,40
2 at. oxigène	200,00	—	49,63
	403,05	—	100,00

La densité de la vapeur de l'esprit de bois s'accorde avec cette formule, ainsi qu'on va le voir dans le calcul suivant :

4 vol. vapeur de carbone	1,6864
8 vol. hydrogène	0,5504
2 vol oxigène	2,2052
	4,4420

$$\frac{4{,}4420}{4} = 1{,}1105$$

Ainsi, chaque volume d'esprit de bois renferme un volume de carbone, deux volumes d'hydrogène, et un demi-volume d'oxigène.

En représentant l'esprit de bois comme un bihydrate de méthylène, il renfermerait un volume de vapeur d'eau et un volume de méthylène condensés en un seul ; ou bien,

1 at. de méthylène	178,05	ou bien	44,17
4 at. eau	225,00		55,83
	403,05		100,00

L'esprit de bois se conserve, sans altération, au contact de l'air, dans un flacon mal bouché, par exemple; mais quand on met en présence l'esprit de bois en vapeur, l'air, et le platine très-divisé qu'on appelle *noir de platine*, il se développe beaucoup de chaleur, et il se produit de l'acide formique. On sait que l'alcool soumis à la même action produirait de l'acide acétique.

Pour faire cette expérience avec facilité, il faut placer une cloche ouverte par le haut, sur une large assiette contenant de l'eau distillée. On distribue dans quelques capsules 15 ou 20 grammes de noir de platine, on met de l'esprit de bois dans un verre à pied, et on place le tout sous la cloche. Bientôt, la vapeur d'esprit de bois se répand dans celle-ci, et la réaction s'opère à mesure que le mélange de vapeur et d'air arrive au contact du noir de platine. Des vapeurs abondantes viennent se condenser sur les parois de la cloche, et ruissellent dans l'assiette, dont l'eau acquiert, peu à peu, la réaction acide. Mais il est facile de se convaincre que l'esprit de bois résiste bien mieux que l'alcool à cette oxidation. En ayant soin de renouveler l'esprit de bois à mesure du besoin, on parvient, au bout de quelques jours, à se procurer une liqueur acide assez riche, pour qu'il soit facile d'y reconnaître la présence de l'acide formique.

Il est bien établi maintenant que l'alcool se convertit en acide acétique dans cette circonstance, en vertu d'une formation d'eau aux dépens de son hydrogène, et de la fixation d'une quantité d'oxigène équivalente à celle de l'hydrogène qu'il a perdu. La même théorie rend compte de la conversion de l'esprit de bois en acide formique. En effet, si l'esprit de bois perd tout son hydrogène dans cette réaction, l'oxigène qui doit le remplacer se trouve précisément en rapport tel, que le bihydrate de méthylène est converti en acide formique hydraté, comme l'exprime la formule suivante :

$$C^4 H^4, H^4 O^2 + O^4 = C^4 H^2 O^3, H^2 O + H^4 O^2.$$

Ainsi, l'esprit de bois perd quatre volumes d'hydrogène et gagne deux volumes d'oxigène, ce qui est conforme à la théorie des substitutions.

Si, au lieu d'exposer l'esprit de bois à l'action lente de l'air et du noir de platine, on le verse sur celui-ci goutte à goutte, le noir de platine devient tout de suite incandescent, comme si l'on agissait avec de l'alcool ordinaire. En ce cas, l'esprit de bois brûle et produit de l'acide carbonique en grande quantité. Le noir de platine n'est plus ici qu'un agent propre à enflammer le corps, et les produits ressemblent à ceux que donnerait l'esprit de bois enflammé au contact de l'air, par un moyen quelconque.

Le chlore agit moins vivement sur l'esprit de bois que sur l'alcool. Ainsi, quand on verse de l'esprit de bois dans un flacon de chlore sec, il ne se dégage pas de chaleur, ou à peine, et l'action ne s'opère qu'avec lenteur, même sous l'influence solaire.

Si on fait agir le chlore sur l'esprit de bois à l'ombre, mais en chauffant légèrement le liquide, l'action est encore difficile et lente. Il faut distiller nombre de fois la

matière dans le courant de chlore, pour que la production d'acide hydrochlorique cesse d'avoir lieu.

Cette action du chlore peut donner naissance à deux liquides très-différens par leur volatilité; celui qui est le moins volatil se combine avec l'ammoniaque et forme un corps cristallisable.

Quand on distille une dissolution de chlorure de chaux avec de l'esprit de bois, on obtient du chloroforme ordinaire. L'expérience est aussi facile qu'avec l'alcool ou l'acétone. On dissout une livre de chlorure de chaux de bonne qualité dans l'eau. On décante la liqueur avec soin, et on l'introduit dans une cornue avec une once d'esprit de bois; on chauffe. Bientôt la réaction s'opère, et on obtient dans le récipient une liqueur oléagineuse, qui est le chloroforme impur. On la sépare par décantation de l'eau qui la surnage, et après l'avoir agitée pendant quelque temps avec de l'acide sulfurique concentré, on la rectifie sur la baryte caustique en poudre fine.

Les acides exercent sur l'esprit de bois une action tout-à-fait spéciale, qui sera examinée en détail dans les articles suivans. Les acides oxigénans, tel que l'acide nitrique, exercent sur l'esprit de bois une action très-faible, comparativement à celle qu'ils produisent sur l'alcool. On peut distiller ensemble un mélange d'acide nitrique du commerce et d'esprit de bois, sans qu'il y ait d'action, si ce n'est à la fin de la distillation. L'acide nitrique pur exerce une action très-vive sur ce corps à l'aide de la chaleur. Il se forme une grande quantité de vapeurs nitreuses et beaucoup d'acide formique.

L'esprit de bois dissout la potasse et la soude. Ces dissolutions se comportent comme celles que fournit l'alcool; elles se colorent à l'air.

L'action de la baryte est tout-à-fait spéciale. Au plus haut degré de concentration, l'esprit de bois s'échauffe toujours beaucoup, quand on le met en contact avec cette

base ; il dissout celle-ci, et reste en grande partie combiné avec elle. La portion qui peut distiller au bain-marie n'a plus l'odeur ni la composition de l'esprit de bois.

Quand on met en présence une dissolution de potasse dans l'esprit de bois, et du sulfure de carbone, il se forme un produit semblable, ou analogue, à celui que M. Zeise a décrit sous le nom d'hydroxanthate de potasse.

L'esprit de bois agit sur les sels comme dissolvant, à peu près à la manière de l'alcool; il précipite les sulfates de leurs dissolutions aqueuses.

Quand on traite ce corps à la manière de l'alcool pour préparer l'argent fulminant, on en obtient en effet, mais moins qu'avec l'alcool, et sans aucune réaction vive.

L'esprit de bois dissout parfaitement les résines, et comme il est plus volatil que l'alcool, son emploi dans la fabrication des vernis est tout-à-fait convenable. Nul doute qu'il ne soit un jour substitué à l'alcool dans cette application industrielle, partout où le prix de celui-ci est un peu élevé.

Comme dissolvant, l'esprit de bois est moins apte que l'alcool à dissoudre des corps qui exigent des dissolvans très-hydrogénés ; mais il est plus propre que lui à dissoudre des substances riches en oxigène. Ainsi, en disant eau, esprit de bois, alcool, éther, on peut avoir une idée précise du rang et de la tendance de chacun de ces corps. On voit que l'esprit de bois interviendra avec profit dans l'analyse des corps organiques.

3150. *Hydrate de méthylène.* Quand on distille un mélange d'une partie d'esprit de bois avec 4 parties d'acide sulfurique concentré, il se passe des phénomènes parfaitement semblables à ceux que présente la distillation d'un mélange d'alcool et d'acide sulfurique concentré. Le mélange brunit un peu et finit par noircir, mais il ne se

boursoufle pas aussi facilement que les mélanges produits par l'alcool ordinaire.

Dès les premiers instans de l'ébullition, jusqu'à la fin de la réaction, il se dégage des gaz en abondance. On découvre facilement la présence de l'acide carbonique, et celle de l'acide sulfureux dans les produits gazeux. Pour se débarrasser de ces deux corps, il faut mettre les gaz en contact, pendant vingt-quatre heures, avec des fragmens de potasse caustique. Au bout de ce temps, il reste un gaz qui n'est point acide, qui se dissout entièrement dans l'eau, qui possède une odeur éthérée, et qui brûle avec une flamme semblable à celle de l'alcool. Ce gaz, que l'on a nommé *hydrate de méthylène*, est à l'esprit de bois ce que l'éther ordinaire est à l'alcool; c'est-à-dire, que le bi-hydrate de méthylène a perdu la moitié de son eau pour constituer l'hydrate gazeux, tout comme l'alcool a perdu la moitié de son eau pour former l'éther ordinaire.

D'après le résultat des analyses eudiométriques, qui prouvent que ce gaz exige trois fois son volume d'oxigène, et donne deux fois son volume d'acide carbonique, on serait tenté de le confondre avec l'hydrogène bicarboné. Mais, en tenant compte de sa densité, qui est égale à 1,61, on est conduit à admettre que l'hydrate de méthylène est réellement formé de

2 vol.	vapeur de carbone	0,8432
2 vol.	hydrogène	0,1376
1 vol.	vapeur d'eau	0,6200
		1,6008

Ce corps présente un des plus curieux exemples d'isomérie, car il possède exactement la même composition que l'alcool, et il a la même densité que la vapeur alcoolique.

Ainsi, le nombre et la condensation des atomes sont

semblables dans ces deux corps, et il faut bien que l'arrangement de ces atomes ne soit pas le même, puisqu'on observe une si grande différence dans leurs propriétés.

La théorie adoptée ici rend parfaitement compte de cette différence. En effet, l'un et l'autre de ces corps renferme un volume de vapeur aqueuse. Mais l'hydrogène et le carbone qui forment un seul volume d'hydrogène bi-carboné dans l'alcool commun, représentent deux volumes d'un autre hydrogène carboné dans le nouveau gaz, c'est-à-dire, deux volumes de méthylène.

Il est clair que l'alcool et l'hydrate de méthylène offrent aux physiciens une occasion heureuse d'étudier, comparativement, deux corps de même composition, doués de propriétés très-différentes. Ces deux corps peuvent s'obtenir purs, en grande quantité, et sont faciles à manier pour les expériences relatives à leurs propriétés optiques ou calorifiques.

En considérant la composition de l'hydrate de méthylène sous ce point de vue, il serait formé de

4 at. carbone	153,05	ou bien	52,68
6 at. hydrogène	37,50	—	12,90
1 at. oxigène	100,00	—	34,42
	290,55		100,00
1 at. méthylène	178,05	ou bien	61,28
2 at. eau	112,50	—	38,72
	290,55		100,00

Enfin, chaque volume de ce gaz renferme deux volumes de méthylène pour un volume de vapeur aqueuse.

L'hydrate de méthylène est un gaz incolore, d'une odeur éthérée, brûlant avec une flamme pâle comme celle de l'alcool. Refroidi à 16°, il ne se liquéfie pas.

L'eau en dissout environ trente-sept fois son volume à la température de 18°, elle acquiert une odeur éthérée et une saveur poivrée.

L'alcool en dissout bien plus ; il en est de même de l'esprit de bois.

L'acide sulfurique en dissout une grande quantité, qu'il abandonne quand on l'étend d'eau.

SELS *de méthylène formés par les hydracides.*

3151. Quand on fait réagir le bihydrate de méthylène sur les hydracides, il se produit des composés nouveaux parfaitement analogues aux éthers hydrochlorique, hydriodique, etc. Dans ces composés, d'après la manière de voir qui est adoptée ici, il entre toujours dans chaque volume du composé, un volume d'acide pour un volume de méthylène. De sorte que l'eau qui constitue le bihydrate de méthylène, se sépare et devient libre pendant la réaction.

Ces corps, de même que les éthers auxquels ils correspondent, sont parfaitement neutres. Ils sont très-stables et résistent non seulement à l'action de l'eau, mais aussi à celle des bases fortes comme la potasse, la soude ou l'ammoniaque. Les réactifs les plus sensibles ne peuvent y déceler la présence des acides qu'ils renferment, tant que l'on n'a pas détruit la combinaison, en brûlant le corps ou en le chauffant au rouge.

Hydrochlorate de méthylène. L'hydrochlorate de méthylène correspond à l'éther hydrochlorique, mais il ne se prépare pas tout-à-fait de la même manière. Le procédé le plus commode pour l'obtenir, consiste à chauffer un mélange de deux parties de sel marin, une partie d'esprit de bois, et trois parties d'acide sulfurique concentré. A l'aide d'une chaleur douce, on obtient un gaz qui peut se recueillir sur l'eau, et qui n'est autre chose que l'hydrochlorate de méthylène pur. L'eau retient les vapeurs des divers produits accidentels qui pourraient se dégager, et

qui seraient de l'esprit de bois, de l'hydrate de méthylène et de l'acide sulfureux.

Si l'on essaie de condenser ce gaz, on n'obtient pas trace de produit liquide à 18° au dessous de zéro, il est probable qu'à une température un peu plus basse on pourrait le liquéfier.

L'hydrochlorate de méthylène, est un gaz incolore, d'une odeur éthérée et d'une saveur sucrée ; il brûle avec une flamme blanche au milieu et verte sur les bords, l'eau en dissout 2,8 fois son volume à la température de 16° et sous la pression de 0,765.

L'hydrochlorate de méthylène, soit qu'on le considère à l'état gazeux, soit qu'on le prenne en dissolution, est un corps parfaitement neutre, sans action sur la teinture de tournesol, de même que sur le nitrate d'argent, et dont, sous ce double rapport, les propriétés se rapportent exactement à celles de l'éther hydrochlorique.

Sa densité, déterminée par l'expérience, est égale à 1,736, et son analyse fait voir qu'il contient un volume de méthylène. Comme la densité de l'acide hydrochlorique est égale à 1,2474, il est manifeste que le corps qui nous occupe est formé d'un volume de méthylène et d'un volume d'acide hydrochlorique condensés en un seul ; ce qui donnerait :

1 vol. méthylène	0.4904
1 vol. acide hydrochlorique	1,2474
	1,7378

On peut donc établir la composition de ce corps de la manière suivante :

4 at. carbone	153,05	ou bien	24,17	100,00
6 at. hydrogène	37,50	—	5,92	
2 at. chlore	442,65	—	69,91	
	633,20			

1 at. méthylène	178,05	ou bien 28,12	100,00
1 at. acide hydrochlorique	455,15	— 71,88	
	633,20		

L'hydrochlorate de méthylène étant soumis à l'action d'une chaleur rouge, se décompose complétement. L'expérience est facile à faire. Il suffit de diriger le gaz, à mesure qu'il se forme, dans un flacon de Woulf, pour le laver, puis dans un tube renfermant du chlorure de calcium pour le dessécher; enfin, dans un tube de porcelaine incandescent où il se décompose. Tant que le tube n'est pas rouge, la décomposition ne s'effectue pas; mais lorsque la température est parvenue au rouge cerise, l'hydrochlorate de méthylène se décompose en acide hydrochlorique et en un gaz carburé. Le tube de porcelaine se couvre d'une couche mince de charbon.

Il serait bien inutile de chercher des proportions entre l'acide hydrochlorique et le gaz carburé, car on sait que dans un appareil où il y a des bouchons de liége, l'acide hydrochlorique est absorbé d'une manière variable, et en assez grande quantité pour changer tous les rapports.

Quand on a dépouillé le gaz de l'acide hydrochlorique, par l'action de l'eau, il reste encore quelquefois un peu d'hydrochlorate de méthylène, qu'on n'enlève bien qu'avec une plus grande quantité d'eau. Il faut donc laver le gaz jusqu'à ce qu'il brûle sans produire d'acide hydrochlorique.

Ainsi purifié, le gaz carburé qui reste brûle avec une flamme blanche. Il donne à la détonation environ son volume d'acide carbonique, en détruisant, à peu près, 3/2 vol. d'oxigène. Le chlore n'agit pas sur lui à l'ombre; mais sous l'influence des rayons solaires, les deux gaz se combinent.

Il est probable que dans cette décomposition, on par-

viendra à se procurer le méthylène pur, en maintenant la température convenable.

Hydriodate de méthylène. On l'obtient avec la plus grande facilité, en distillant une partie de phosphore, 8 parties d'iode et 12 ou 15 d'esprit de bois. On dissout l'iode dans l'esprit de bois; on place la dissolution dans une cornue, et on ajoute le phosphore, peu à peu. Les premiers fragmens déterminent une action très-vive, accompagnée de chaleur et de production d'acide hydriodique. Dès que l'ébullition qu'ils occasionent est calmée, on ajoute le reste du phosphore, on agite, et bientôt il faut chauffer la cornue, sans quoi l'ébullition cesserait tout-à-fait. On distille, tant qu'il se dégage une liqueur éthérée.

Le résidu renferme de l'acide phosphoreux, de l'acide phosphométhylique et du phosphore. Il est entièrement décoloré. La liqueur obtenue dans le récipient se compose d'esprit de bois et d'hydriodate de méthylène. On en sépare ce dernier en ajoutant de l'eau, qui le précipite sur-le-champ. Le poids de ce corps est à peu près égal à celui de l'iode employé. Cet hydriodate, ainsi préparé, ne serait pas assez pur. Il faut encore le distiller avec du chlorure de calcium et du massicot en grand excès. On fait cette distillation au bain-marie.

L'hydriodate de méthylène est incolore, faiblement combustible; il ne brûle bien que dans la flamme d'une lampe, et répand alors des vapeurs violettes très-abondantes. Sa densité est égale à 2,237, à la température de 22° C. Il entre en ébullition à 40 ou 50°.

L'analyse donne, pour sa composition, C^4, H^6, I^2, formule que la théorie indiquait d'avance; ainsi l'hydriodate de méthylène doit être formé de

4 at. carbone	153,05	ou bien	8,65	100,00
6 at. hydrogène	37,50	—	2,12	
2 at. iode	1579,50	—	89,23	
	1770,05			

1 at. méthylène	178,05	ou bien	10,06	100,00
1 at. acide hydriodique	1592,05	—	89,94	
	1770,05			

SELS *de méthylène formés par les oxacides.*

3152. Quand on fait agir les oxacides sur l'esprit de bois, on donne naissance à deux sortes de produits. Les uns, véritables sels neutres, correspondent aux éthers composés, formés par l'alcool. Les autres, véritables sels acides, correspondent à l'acide sulfovinique, ou à l'acide phosphovinique.

Les premiers sont parfaitement neutres, s'obtiennent plus aisément que les corps correspondans produits par l'alcool. Ils renferment un atome de méthylène, un atome d'acide et deux atomes d'eau. Ils sont plus volatils et plus stables que les composés alcooliques analogues.

Pour établir exactement la théorie de ces combinaisons, il suffit d'en examiner une seule avec détail, et nous avons choisi de préférence une combinaison tout-à-fait neuve, le sulfate neutre de méthylène, qui n'a pas d'analogue dans la série de l'alcool, au moins dans l'état de pureté auquel il a été obtenu.

3513. *Sulfate de méthylène.* La méthode la plus simple pour obtenir le sulfate de méthylène consiste à distiller une partie d'esprit de bois avec 8 ou 10 parties d'acide sulfurique concentré. Dès que l'ébullition commence, on voit arriver dans le récipient un liquide oléagineux, mêlé d'une liqueur méthylique. Bientôt, la liqueur oléagineuse devient très-abondante, et, quand la distillation est terminée, la quantité de ce liquide est, au moins, égale à la quantité d'esprit de bois employée; le mélange acide doit être distillé avec lenteur, mais par une ébullition soutenue. Quand on prend cette précaution, on peut pousser le feu sans crainte à la fin de la distillation, il n'y a pas de boursouflement.

Le liquide oléagineux, séparé par décantation du liquide aqueux ou méthylique, est agité avec un peu d'eau, puis avec un peu de chlorure de calcium. On le rectifie ensuite à plusieurs reprises sur de la baryte caustique en poudre très-fine. Enfin, il est bon de le mettre dans le vide avec de l'acide sulfurique concentré et de la potasse.

Ce liquide oléagineux peut contenir des traces d'acide sulfurique, de l'acide sulfureux, de l'eau, de l'esprit de bois, et on conçoit aisément, d'après cela, à quoi chacune des purifications précédentes est destinée. Le lavage à l'eau enlève l'acide sulfurique; le chlorure de calcium s'empare de l'eau; la baryte est destinée à séparer l'acide sulfureux; enfin, le vide complète la purification, au besoin, en séparant l'esprit de bois, ou même un peu d'acide sulfureux qui aurait échappé à la baryte.

Le produit huileux qui reste après ces divers traitemens est incolore, d'une odeur alliacée, d'une densité de 1,324 à 22° C. Il bout à 188° C., sous la pression de 0,761, sans altération.

Ce corps renferme

4 at. carbone	153,04 ou bien	19,5
6 at. hydrogène	37,50	4,8
1 at. oxigène	100,00	12,5
1 at. acide sulfurique	501,16	63,3
	791,70	100,00
1 at. méthylène	178,05	22,5
1 at. acide sulfurique	501,16	63,3
2 at. eau	112,50	14,2
	791,71	100,0

Le sulfate neutre de méthylène peut, non-seulement, se distiller sans altération, mais il supporte sans se décomposer une température de 200°, ce qui est assurément fort remarquable.

Il est décomposé lentement par l'eau froide, et très-rapidement par l'eau bouillante, qui le détruit sur-le-champ, avec un violent dégagement de chaleur. Le sulfate disparaît tout entier, sans produire aucune nouvelle huile, il ne se forme absolument que de l'acide sulfométhylique et du bihydrate de méthylène qui se régénère.

Il est absolument sans action sur la baryte caustique. La baryte hydratée et, en général, les alcalis hydratés ou dissous le décomposent, au contraire, avec la plus grande facilité. Quand on met en contact, par exemple, une dissolution de potasse caustique avec ce sulfate, il se développe sur-le-champ une grande quantité de chaleur; le sulfate disparaît totalement, ne laissant à sa place que du sulfométhylate de potasse et de l'esprit de bois.

Ainsi, dans cette réaction, l'eau est fixée, pour produire l'esprit de bois régénéré.

Le sulfate de méthylène présente des propriétés fort importantes, en ce qu'elles permettent de produire à son aide toutes les combinaisons analogues du méthylène.

Chauffé avec du sel marin fondu, il se forme du sulfate de soude, et de l'hydrochlorate de méthylène gazeux qui se dégage.

En le chauffant avec du cyanure de mercure ou du cyanure de potassium, on produit du sulfate de potasse ou du sulfate de mercure, et en même temps de l'hydrocyanate de méthylène, qui se recueille à l'état liquide.

En le distillant sur du benzoate de potasse, on obtient du benzoate de méthylène.

En le chauffant avec du formiate de soude bien sec, on obtient le formiate de méthylène, qui n'avait pu se former par aucun autre moyen.

Enfin, en le mettant en contact avec les sulfures alcalins, on obtient des corps liquides très-puans, analogues au mercaptan de M. Zeise.

3154, *Nitrate de méthylène.* Le composé dont il s'agit

n'est autre chose, en effet, qu'une combinaison d'acide nitrique, de méthylène et d'eau, dans les rapports qui se présentent, soit pour le sulfate, soit pour les autres corps analogues. Dans la série de l'alcool, il n'existe pas de combinaison correspondante à celle-ci, comme si le nitrate d'hydrogène bi-carboné n'ayant pas pu résister aux causes qui tendent à le détruire, s'était converti en nitrite. L'esprit de bois donnant toujours naissance à des composés un peu plus stables que l'alcool, le nitrate de méthylène a pu résister aux causes qui tendent à rompre l'équilibre entre ses molécules. Mais de ce que le nitrate d'hydrogène bi-carboné ne peut pas se produire, on pouvait inférer que le nitrate de méthylène serait peu stable. En effet, il détone à une température peu élevée, quand il est en vapeurs, et avec une violence qui n'a pas permis de donner ici, une étude complète de ce corps intéressant à tant de titres.

Le nitrate de méthylène ne peut s'obtenir par l'action directe de l'acide nitrique sur l'esprit de bois ; celle-ci ne donne rien de remarquable, si ce n'est vers la fin de l'opération où paraissent quelques vapeurs rouges, et une certaine quantité d'acide formique. On obtient, au contraire, fort bien, le nitrate de méthylène en traitant le nitrate de potasse par un mélange d'esprit de bois et d'acide sulfurique.

L'appareil est composé d'une grande cornue tubulée, d'un récipient tubulé aussi, qui communique avec un flacon renfermant de l'eau salée, et entouré d'un mélange réfrigérant; enfin, d'un tube propre à conduire les gaz dans une cheminée.

Dans la cornue, on met 50 grammes de nitre en poudre, et on y ajoute un mélange, fait immédiatement, de 100 grammes d'acide sulfurique et 50 grammes d'esprit de bois.

La réaction, favorisée par la température initiale de ce

mélange, commence de suite et s'accomplit d'elle-même, sans le secours de la chaleur. On voit peu de vapeurs rouges dans les appareils; il se forme, au contraire, beaucoup d'une vapeur éthérée, qui se condense en partie dans le récipient, et en partie dans le flacon refroidi.

Quand la réaction est terminée, on verse la liqueur du récipient dans le flacon, et on obtient ainsi au fond de celui-ci une couche épaisse et incolore du nouvel éther. Pour le purifier, il faut le décanter, puis le distiller à plusieurs reprises sur un mélange de massicot et de chlorure de calcium. La distillation se fait bien dans un bain d'eau bouillante.

Le mélange indiqué plus haut fournit, au moins, 50 grammes du nouveau composé.

Ce produit n'est pas encore pur et renferme évidemment deux éthers différens. En effet, quand on le distille, le point d'ébullition qui est d'abord à 60° s'élève, peu à peu, à 66°, et s'y maintient sans variations ultérieures.

La partie qui se distille entre 60 et 63°, a été peu étudiée; elle exhale une odeur hydrocyanique très-marquée. Quant au produit qui bout à 66°, c'est le plus abondant et, évidemment, le plus pur; c'est le nitrate de méthylène.

Ce corps est incolore, d'une densité de 1,182 à la température de 22°; il bout à 66°, exhale une odeur faible et éthérée. Il est parfaitement neutre; il brûle brusquement et avec une flamme jaune.

Quand on en met quelques gouttes dans un tube et qu'on chauffe celui-ci, le liquide entre bientôt en vapeurs, et détone avec force; si la vapeur est renfermée dans une ampoule, la détonation est très-violente, et si celle-ci s'opère dans un ballon d'un quart de litre, elle expose à de graves accidens.

Le nitrate de méthylène n'est donc pas un corps qui puisse être manié sans précaution. Tant qu'il est liquide,

il paraît sans danger, mais sa vapeur, à une température qui ne dépasse guère 120°, détone avec une énergie facile à concevoir, dans les idées générales admises par le plus grand nombre des chimistes. En effet, il renferme de l'acide nitrique, de l'hydrogène et du carbone, c'est-à-dire, des élémens analogues à ceux de la poudre à canon. Mais, si ceux qui admettent la préexistence d'un acide tout formé dans ce composé, s'expliquent facilement ses propriétés explosives, on ne voit pas trop comment s'en rendraient compte ceux qui n'admettent pas de prédisposition dans l'arrangement moléculaire de ce genre de corps.

Les produits de la détonation consistent en gaz nitreux, gaz carbonique et eau.

Bien que cette matière soit explosive à un si haut degré, on peut, chose bien singulière, en faire l'analyse, en la brûlant à la chaleur rouge par l'oxide de cuivre, comme s'il s'agissait d'un produit organique quelconque. Seulement, l'analyse marche par saccades, mais à voir l'énergie avec laquelle détone la vapeur pure, on devait s'attendre à voir voler le tube en éclats, ce qui n'a jamais lieu.

Le nitrate de méthylène n'est pas altéré par l'ammoniaque; il ne l'est pas à froid par une solution aqueuse de potasse, du moins rapidement. Il l'est, au contraire, à une douce chaleur, et avec beaucoup de rapidité par une solution alcoolique de potasse. Bientôt celle-ci se remplit de cristaux de nitre faciles à reconnaître.

Le nitrate de méthylène paraît peu soluble dans l'eau. L'acool, l'esprit de bois, et les corps analogues, le dissolvent, au contraire, facilement.

3155. *Oxalate de méthylène.* C'est le composé de cette classe qui correspond à l'éther oxalique de la série de l'alcool.

Pour obtenir l'oxalate de méthylène, il faut distiller un mélange de parties égales d'acide sulfurique, d'acide oxalique et d'esprit de bois. On obtient dans le récipient

une liqueur spiritueuse qui, exposée à l'air, s'évapore bientôt, en laissant un résidu cristallisé en belles lames rhomboïdales. A mesure que la distillation avance, la quantité de ce produit cristallisable augmente. A la fin, les liqueurs obtenues se prennent en masse.

Quand la distillation est terminée, on laisse refroidir la cornue, et on y ajoute une partie d'esprit de bois; on distille de nouveau avec les mêmes résultats.

Les cristaux provenant de ces deux distillations étant bien égouttés sur un filtre, on les purifie en les fondant au bain d'huile pour les dessécher, et en les distillant sur du massicot sec, pour les débarrasser d'acide oxalique.

Le produit définitif est l'oxalate de méthylène pur.

Ce corps est incolore, d'une odeur analogue à celle de l'éther oxalique ordinaire. Il fond vers 51° et bout à 161°, sous la pression de 0,761; il cristallise en rhombes.

L'oxalate de méthylène se dissout dans l'eau froide, et se détruit bientôt dans la dissolution, surtout à chaud, en se changeant en acide oxalique et esprit de bois. La dissolution la plus récente de ce corps, et la plus neutre, précipite l'eau de chaux sur-le-champ.

Il se dissout dans l'alcool et dans l'esprit de bois, mieux à chaud qu'à froid.

Les alcalis hydratés le détruisent rapidement, et forment des oxalates et de l'esprit de bois.

Les bases anhydres, au moins l'oxide de plomb, ne l'altèrent nullement.

L'ammoniaque sec le convertit en un produit nouveau, qui sera décrit plus loin.

L'ammoniaque liquide se comporte avec lui comme avec l'éther oxalique, et le change en oxamide, en vertu de la réaction suivante :

$C^4O^3, H^4C^4, H^2O + Az^2H^6 = C^4O^2, Az^2H^4 + C^4H^4, H^4O^2$, qui montre que tout le méthylène de l'oxalate est repassé à l'état d'esprit de bois.

Le résultat des analyses donne pour la composition de l'oxalate de méthylène :

8 at. carbone	306,10	ou bien	41,18	100,00
6 at. hydrogène	37,50	—	5,04	
4 at. oxigène	400,00	—	53,78	
	743,60			

1 at. méthylène	178,05	ou bien	23,95	100,00
1 at. acide oxalique	453,05	—	60,92	
2 at. eau	112,50	—	15,13	
	743,60			

3156. *Formiate de méthylène.* Quand on distille du formiate de soude bien sec et du sulfate neutre de méthylène, on obtient pour résidu du sulfate de soude, et il se dégage du formiate de méthylène.

Celui-ci est liquide, très-fluide, plus léger que l'eau et beaucoup plus volatil. Il possède une odeur éthérée et brûle à la manière de l'éther acétique. Il est formé de

8 at. carbone	306,0	—	44,7
8 at. hydrogène	50,0	—	6,6
4 at. oxigène	400,0	—	48,7
	756,0		100,0

1 at. méthylène	178,05	—	23,5
1 at. acide formiq.	465,50	—	61,5
2 at. eau	122,50	—	15,0
	756,05		100,0

Acétate de méthylène. On obtient facilement et en abondance cet acétate, en distillant 2 parties d'esprit de bois avec une partie d'acide acétique cristallisable, et une partie d'acide sulfurique du commerce. Le produit obtenu est mis en contact avec une dissolution de chlorure de calcium, qui en sépare de suite une abondante liqueur éthérée et légère, contenant beaucoup d'acétate de méthylène.

Comme elle renferme encore un peu d'acide sulfureux et d'esprit de bois, on l'agite avec de la chaux vive, et on la laisse en digestion pendant vingt-quatre heures, avec du chlorure de calcium, qui s'empare de l'esprit de bois. L'acétate de méthylène reste pur.

Les résultats de l'analyse conduisent à une formule très-simple, $C^3 H^3 O$, ou $C^{12} H^{12} O^4$, laquelle se laisse décomposer en $H^2 O$, $C^4 H^4$, $C^8 H^6 O^3$, formule analogue à celle de l'éther acétique ordinaire, qui donne par le calcul

12 at.	carbone	459,10	ou bien	49,15	100,00
12 at.	hydrogène	75,00	—	8,03	
4 at.	oxigène	400,00	—	42,82	
1 at.	acétate de méthylène	934,10			
1 at.	méthylène	178,05	ou bien	19,06	100,00
1 at.	acide acétique	643,55	—	68,90	
2 at.	eau	112,50	—	12,04	
		934,10			

Il est digne d'attention, que l'acétate de méthylène est isomérique avec l'éther formique ordinaire, comme on le voit dans les formules qui suivent :

acétate de méthylène $C^{12} H^{12} O^4 = C^4 H^4, H^2 O, C^8 H^6 O^3$
éther formique $C^{12} H^{12} O^4 = C^8 H^8, H^2 O, C^4 H^2 O^3$

L'acétate de méthylène offre, d'ailleurs, le même mode de condensation que l'éther acétique ordinaire, chaque atome de ce corps correspondant à 4 volumes de sa vapeur.

L'acétate de méthylène est un liquide incolore, éthéré, d'un eodeur très-agréable, qui rappelle celle de l'éther acétique. Il bout à la température de 58° C., sous la pression de 0,762. Sa densité est d'environ 0,919 à la température de 22°. La densité de sa vapeur est, par expérience, 2,562; calculée, elle est de 2,5738.

3157. *Benzoate de méthylène.* On obtient ce benzoate,

en distillant 2 parties d'acide benzoïque, 1 partie d'acide sulfurique, 1 partie d'esprit de bois, et précipitant par l'eau le produit de la distillation. En redistillant à deux ou trois reprises le résidu de la première opération avec de nouvelles quantités d'esprit de bois, on obtient de nouvelles portions de benzoate de méthylène. Le produit brut obtenu au moyen de la précipitation par l'eau, ayant été lavé à deux ou trois reprises, on l'agite avec du chlorure de calcium, on le décante, et on le distille sur du massicot sec. Enfin, on le fait bouillir, jusqu'à ce que son point d'ébullition se fixe. Il doit arriver à 198° environ.

L'analyse conduit à la formule suivante :

32 at. carbone	1224,35	ou bien	71,00
16 at. hydrogène	100,00		5,80
4 at. oxigène	400,00		23,20
	1724,85		100,00
1 at. méthylène	178,05	ou bien	10,33
1 at. acide benzoïque	1433,80	—	83,15
2 at. eau	112,50	—	6,52
	1724,35		100,00

On peut encore l'obtenir en distillant de l'hyppurate de chaux, avec de l'acide sulfurique et de l'esprit de bois.

Enfin, on se procure ce benzoate par une simple distillation d'un mélange de benzoate de soude bien sec, et de sulfate neutre de méthylène.

Le benzoate de méthylène est huileux, incolore, doué d'une odeur balsamique agréable qui rappelle celle de l'huile d'amandes amères. Il est plus pesant que l'eau. Il bout à 198°5, sous la pression de 0,761.

Il n'est point soluble dans l'eau, et se dissout au contraire fort bien dans l'esprit de bois et les liqueurs alcooliques et éthérées.

La densité de sa vapeur fait voir que chaque atome correspond à 4 volumes de vapeur comme dans l'éther benzoïque ordinaire. Par expérience, cette densité est de 4,717; calculée, elle égale 4,7506.

3158. *Oxichlorocarbonate de méthylène.* Quand on fait arriver de l'esprit de bois dans un ballon rempli de gaz chlorocarbonique, la température s'élève beaucoup, et la réaction se termine en quelques instans. Elle fournit de l'acide hydrochlorique, et de l'oxichlorocarbonate de méthylène, qui se sépare sous la forme d'une huile pesante, quand l'esprit de bois employé est un peu aqueux. Par l'addition de l'eau, on active sa précipitation; on le sépare de celle-ci par décantation. Il est ensuite rectifié au bain-marie sur un grand excès de chlorure de calcium et de massicot, et digéré enfin à froid sur quelques fragmens de chlorure de calcium, si on craint qu'il n'y reste un peu d'esprit de bois mélangé.

Les résultats de l'analyse donnent pour sa composition la formule suivante :

8 at. de carbone	306,04	ou bien	25,9
6 at. hydrogène	37,50	—	3,1
2 at. chlore	442,64	—	37,3
4 at. oxigène	400,00	—	33,7
	1186,18		100,0

Ce nouveau corps prend donc naissance en vertu de la réaction suivante.

$$C^4 H^4, H^4 O^2 + C^4 O^2 Ch^4 = C^4 H^4, H^2 O, C^4 O^3 Ch^2 + Ch^2 H^2.$$

Un atome d'eau appartenant à l'esprit de bois est donc décomposé; son oxigène se fixe sur l'acide chlorocarbonique, pour y remplacer le chlore qui s'est converti en acide hydrochlorique. Le nouvel acide oxichlorocarbonique ainsi formé, et l'hydrate de méthylène restant après la décomposition de l'eau de l'esprit de bois, se trouvent précisément en proportions pour faire l'oxichlorocarbonate de méthylène.

Celui-ci est un liquide incolore, très-fluide, d'une odeur pénétrante, plus pesant et plus volatil que l'eau. Il brûle avec une flamme verte.

ACIDE SULFOMÉTHYLIQUE.

3159. *Bisulfate de méthylène*, ou *acide sulfométhylique*. Parmi les combinaisons de méthylène, il en est qui sont acides, et qui correspondent aux acides sulfovinique et phosphovinique.

Quand on mélange de l'acide sulfurique concentré et de l'esprit de bois, il se dégage beaucoup de chaleur, et il se forme une grande quantité de bi-sulfate de méthylène. Quelquefois même par l'évaporation spontanée du mélange, on obtient celui-ci à l'état cristallisé. Mais il est difficile de reproduire cette cristallisation à volonté.

Il est très-facile, au contraire, de se procurer le bi-sulfate de méthylène au moyen du sulfate double de méthylène et de baryte. Ce sel étant dissous dans l'eau, on y ajoute, peu à peu, assez d'acide sulfurique pour précipiter la baryte d'une manière exacte : on filtre, et on évapore la liqueur dans le vide. Quand elle a acquis l'état sirupeux, le bi-sulfate de méthylène cristallise en aiguilles blanches.

Ce corps est très-altérable. Dans le vide, il se détruit promptement, en formant du gaz sulfureux. Il est très-acide, se dissout dans l'eau avec facilité, moins bien dans l'alcool. Il forme des sels doubles avec toutes les bases minérales. Ces sels sont tous solubles. Quand on décompose par la chaleur les sels alcalins, ils donnent du sulfate neutre de méthylène en grande quantité.

Le sulfate double de baryte et de méthylène cristallise avec une facilité et une régularité parfaite.

Celui de chaux est déliquescent.

Celui de potasse cristallise en lamelles nacrées. Les autres n'ont pas été examinés.

Sulfométhylate de baryte. Rien de plus facile que la préparation de ce sel. Si on ajoute, peu à peu, une partie d'esprit de bois à deux parties d'acide sulfurique concentré, il se dégage une grande quantité de chaleur, et la liqueur renferme l'acide sulfométhylique. Rien n'empêche de la chauffer jusqu'à l'ébullition, mais la chaleur dégagée par le simple mélange suffit parfaitement pour produire le nouvel acide. En traitant la liqueur étendue d'eau par un léger excès de baryte, filtrant pour se débarrasser du sulfate de baryte, soumettant le liquide à l'action du gaz carbonique et filtrant de nouveau, on obtient le sulfométhylate de baryte pur et neutre.

On évapore d'abord la liqueur au bain-marie. Sur les bords de la capsule, il se dépose du sulfate de baryte en petite quantité, comme si l'on évaporait du sulfovinate de baryte. Aussi, bien loin d'évaporer jusqu'au bout par la chaleur, faut-il dès que la concentration approche du point où la liqueur peut donner des cristaux, placer la capsule dans une boîte avec de la chaux vive, pour que l'évaporation se termine à froid.

Bientôt, le sulfométhylate de baryte cristallise en belles lames carrées.

Les eaux-mères soumises à une nouvelle évaporation, cristallisent avec la plus grande facilité jusqu'à la dernière goutte, en donnant toujours de belles lames d'une grande dimension.

Le sulfométhylate de baryte est incolore, parfaitement transparent. Exposé à l'air il s'y effleurit. Dans le vide, il s'effleurit plus rapidement encore et devient tout-à-fait opaque. Exposé à la chaleur, il décrépite vers cent degrés et s'effleurit plus tard sans fondre; une chaleur plus forte en dégage de l'acide sulfureux, des gaz inflammables, de l'eau et du sulfate neutre de méthylène; il

reste pour résidu du sulfate de baryte coloré par quelques traces de charbon. Chauffé à l'air libre, il exhale bientôt une vapeur qui s'enflamme, et laisse alors pour résidu du sulfate de baryte pur.

L'analyse de ce sel coïncide exactement avec les résultats qui seraient calculés d'après une formule analogue à celle du sulfovinate de baryte. Celle-ci appliquée au sulfométhylate devient

$H^2O, C^4H^4SO^3, + BaO, SO^3$, c'est-à-dire en centièmes.

1 at. sulfate de baryte	1458,09,	ou bien	58,8
1 at. acide sulfurique	501,16		20,2
4 at. carbone	153,04		6,1
6 at. hydrogène	37,50		1,5
1 at. oxigène	100,00		3,5
4 at. eau	225,00		9,9
	2474,79		100,0

COMBINAISONS AMMONIACALES.

3160. Quand certains sels neutres de méthylène sont mis en rapport avec l'ammoniaque, tantôt sèche, tantôt même liquide, il se forme une nouvelle classe de corps analogues à ceux qui seront désignés sous les noms d'oxaméthane et d'uréthane.

Non-seulement, l'oxaméthylane et l'uréthylane qui correspondent à l'oxaméthane et à l'uréthane, ont été produits facilement, mais on trouve, de plus, ici le sulfométhylane qui n'est pas connu dans la série de l'alcool.

Dans tous ces corps, l'ammoniaque déplace la moitié du méthylène qui repasse à l'état d'esprit de bois, tandis que le reste des élémens du produit employé, en s'unissant à l'ammoniaque, forme le nouveau composé.

Le nitrate, le benzoate, l'acétate de méthylène, n'ont rien donné sous l'influence de l'ammoniaque.

Sulfaméthylane. Quand on dirige un courant d'ammoniaque sec dans le sulfate de méthylène pur, il ne tarde point à s'échauffer beaucoup, et il se convertit bientôt en une masse cristalline molle, qui consiste, probablement, en un mélange de sulfate non attaqué, et de la matière à laquelle on a donné le nom de *sulfaméthylane.*

Pour obtenir celle-ci, il suffit de traiter le sulfate de méthylène par l'ammoniaque liquide. En agitant les deux corps, il y a une action des plus vives, et tout le sulfate disparaît. Si on fait l'expérience sur huit ou dix grammes de sulfate, le dégagement de chaleur est si grand, et l'action si brusque, qu'on le voit s'élancer en masse hors du vase, comme par une espèce d'explosion.

Le liquide, entièrement miscible à l'eau, qui reste après la réaction, étant évaporé dans le vide sec, fournit une cristallisation de sulfaméthylane d'une singulière beauté. Malheureusement ce corps est déliquescent, ce qui rend la conservation des cristaux difficile. Mais on les reproduit à volonté, et toujours d'un grand volume, en exposant les liqueurs au vide sec pendant quelques heures.

Le sulfaméthylane se représente exactement par un atome de sulfate neutre et anhydre d'ammoniaque, uni à un atome de sulfate neutre et anhydre de méthylène. Ou bien, par un atome de sulfate de méthylène hydraté uni à un atome de sulfamide.

Oxaméthylane. Quand on dirige un courant de gaz ammoniaque sec sur l'oxalate de méthylène, il s'échauffe un peu, mais la réaction ne se détermine qu'autant qu'on maintient l'oxalate en fusion. Dans ce dernier cas, on le voit bientôt se concentrer, quoiqu'on maintienne sa température constante, et il se prend finalement en une masse blanche cristalline.

Repris par l'alcool bouillant, ce corps cristallise par le refroidissement, ou l'évaporation, en cubes à faces nacrées, qui rappellent l'aspect de la substance extraite, par M. Chevreul, du bouillon de viande.

L'analyse donne pour sa composition la formule $C^{12} H^{10}$, $Az^2 O^6$.

Pour concevoir la formation de l'oxaméthylane, il faut admettre qu'il se produit de l'esprit de bois, pendant l'action du gaz ammoniac sur l'oxalate de méthylène, tout comme il se fait de l'alcool, quand on fait agir ce gaz sur l'éther oxalique proprement dit; ceci admis, on a l'équation suivante :

$$C^8 O^6, H^8 C^8, H^4 O^2 + Az^2 H^6 = C^{12} H^{10} Az^2 O^6 + C^4 H^8 O^2$$

2 atomes	1 atome	1 atome	1 atome
oxalate de méthylène	ammoniaque	oxaméthylane	esprit de bois.

Quant à la constitution rationnelle de l'oxaméthylane, on n'a rien à ajouter à ce qu'on sait touchant l'oxaméthane, dont nous discuterons la nature dans le chapitre suivant.

L'oxaméthylane est soluble dans l'alcool bouillant.

Uréthylane. On a constaté seulement que le chlorocarbonate de méthylène se comporte comme l'éther oxichlorocarbonique, quand on le met en contact avec l'ammoniaque. Il se dégage beaucoup de chaleur, la matière disparaît; il se forme beaucoup de sel ammoniac, et un produit déliquescent cristallisable en aiguilles, qui n'est autre chose que l'uréthylane.

3161. Nous ne terminerons pas ce chapitre, sans y consigner quelques rapprochemens dignes d'attention.

L'hydrate de méthylène est isomérique avec l'alcool.

$C^4 H^4, H^2 O$ $\qquad$ $C^8 H^8, H^4 O^2$

Le bicarbon. de méthylène avec l'acide citriq. ou malique.

$C^4 H^4, H^2 O, C^4 O^4$ $\qquad$ $C^8 H^4 O^4, H^2 O$

L'oxalate de méthylène avec l'acide succinique cristallisé.

$C^4 H^4, H^2 O, C^4 O^3$ $C^8 H^4 O^3, H^2 O$

Le formiate de méthylène avec l'acide acétique.

$C^4 H^4, H^2 O, C^4 H^2 O^3$ $C^8 H^6 O^3, H^2 O$

L'acétate de méthylène avec l'éther formique.

$C^4 H^4, H^2 O, C^8 H^6 O^3$ $C^8 H^8, H^2 O, C^4 H^2 O^3$

Le citrate de méthylène avec le sucre anhydre.

$C^4 H^4, H^2 O, C^8 H^4 O^4$ $C^{12} H^{10} O^5$

Outre ces cas d'isomérie, il peut s'en présenter beaucoup d'autres, que l'on calculerait facilement. On n'a cité ici, à dessein, que ceux qui se rapportaient à des corps bien connus, sauf le bicarbonate de méthylène. En ce qui touche ce corps, on a voulu fixer l'attention des chimistes sur la possibilité de rencontrer ce curieux composé, qui jouirait probablement de toutes les propriétés du sucre de cannes ou du sucre de raisin, quoique bien différent de ces matières par sa composition, et même par la nature des produits de sa fermentation.

En effet, tandis que les sucres donnent, en fermentant, de l'alcool et de l'acide carbonique, le bicarbonate de méthylène produirait de l'acide carbonique et de l'esprit de bois.

Il serait prématuré d'essayer de prévoir quel sera le rôle utile des diverses combinaisons que l'on vient de décrire, mais on peut assurer que l'esprit de bois prendra bientôt rang parmi les matières commerciales. Il est probable, en effet, qu'en lui-même ou par les combinaisons qu'il produit, ce corps nous offrira bientôt quelque application utile.

CHAPITRE VIII.

HYDROGÈNE BICARBONÉ *et ses diverses combinaisons.*

Dans l'ordre historique, l'examen des composés que nous allons maintenant décrire, aurait dû précéder celui des dérivés de l'esprit de bois. Mais, la composition plus simple du méthylène lui assigne le premier rang dans la série des carbures d'hydrogène.

L'hydrogène bicarboné a déjà été étudié (487) d'une manière assez complète, pour qu'il n'y ait rien à ajouter. Ce sont les combinaisons de ce corps qui feront surtout l'objet de ce chapitre. Elles se divisent en plusieurs séries. Dans les unes, il joue à peu près le rôle d'un corps simple; dans la plupart des autres, il affecte le rôle d'une base énergique; enfin, nous étudierons, à la suite de ce chapitre, des composés qui dérivent de l'hydrogène carboné ou de ses combinaisons, et dans lesquels on ne retrouve pourtant plus ce radical. Il est clair que ces derniers corps ne figurent ici qu'en vertu d'un classement artificiel, et qu'il faudra les reporter dans d'autres groupes, lorsque la chimie organique sera plus avancée.

HYDROGÈNE BICARBONÉ.

3162. Nous désignerons ici ce corps que nous avons déjà décrit (487) sous le nom d'hydrogène carboné, par celui d'hydrogène bicarboné, qui est plus généralement adopté, afin d'éviter toute confusion. Comme nous avons maintenant à considérer l'hydrogène bicarboné dans ses combinaisons, nous prendrons pour atome, son équivalent, qui en représente quatre volumes. Il renferme donc :

8 at. carbone	306,08	85,9
8 at. hydrogène	50,00	14,1
1 at. hydrog. bicarboné	356,08	100,0

Dans l'article déjà cité (487), où il est question des propriétés de l'hydrogène bicarboné, on a pris pour atome la quantité correspondante à un seul volume, mais en prenant quatre volumes, comme on le fait ici, nous simplifierons beaucoup les formules.

Nous allons décrire maintenant les combinaisons binaires de l'hydrogène carboné, ses hydrates et les composés qui en dérivent, enfin ses divers sels.

LIQUEUR DES HOLLANDAIS.

Colin et Robiquet, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 1, p. 337.
Morin, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 43, p. 225.
Dumas, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 48, p. 185, et t. 56, p. 145.
Liebig, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 49, p. 182.
Vöhler, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 38, p. 294, et t. 40, p. 97.

3163. C'est un chlorure d'hydrogène bicarboné, auquel on a donné, mal à propos, des noms que rien ne justifie, tels que ceux d'éther perchloré, etc. Ce corps ne suit en rien les lois de la formation des éthers communs, et quand on le range dans cette série de corps, c'est qu'on donne une importance exagérée à d'insignifians rapports de propriétés physiques.

La liqueur des Hollandais s'obtient en faisant arriver dans un ballon de quinze ou vingt litres, du gaz oléfiant que l'on a fait passer dans une série de flacons de Woulf. Le premier renferme de la potasse liquide qui retient l'acide sulfureux; le second de l'alcool, qui dissout la vapeur d'éther; le troisième de l'eau, qui à son tour retient la vapeur alcoolique.

Quand le ballon a reçu depuis quelque temps du gaz oléfiant, on y fait arriver du chlore gazeux humide.

Bientôt, la température s'élève dans le ballon; on voit ruisseler sur ses parois la liqueur des Hollandais accompagnée d'acide hydrochlorique liquide, et d'un peu d'huile provenant de l'action du chlore sur la vapeur d'alcool ou d'éther contenue encore dans le gaz oléfiant.

La liqueur des Hollandais se produit très-lentement, quand les gaz sont secs. La présence de l'humidité favorise beaucoup sa formation.

Si l'on veut préparer une quantité un peu considérable de cette liqueur, il faut opérer sur la quantité d'hydrogène bicarboné qui peut s'obtenir au moyen d'un kilogramme d'alcool, au moins. On lave la liqueur obtenue avec de l'eau, puis avec de l'eau alcaline, et on la décante.

Dans cet état, elle est souillée d'un peu d'huile résultant de l'action du chlore sur la vapeur d'alcool ou d'éther qui accompagne l'hydrogène bicarboné. Pour l'en débarrasser, on la distille au bain-marie avec du chlorure de calcium sec. On la distille une seconde fois avec son poids environ d'acide sulfurique concentré. Enfin, on la distille une troisième fois, avec de la baryte anhydre.

On peut obtenir cette liqueur par un autre procédé.

Si l'on fait arriver le gaz oléfiant dans du perchlorure d'antimoine, le gaz est absorbé; il se dégage beaucoup de chaleur, le chlorure brunit, perd la propriété de répandre des fumées, et prend l'odeur de la liqueur des Hollandais. Pendant le refroidissement, il laisse déposer des cristaux transparens de protochlorure d'antimoine. Quand on le distille, il passe un liquide qui se sépare en deux couches, dont la supérieure consiste en liqueur des Hollandais, tandis que l'inférieure est une dissolution de protochlorure d'antimoine dans la même liqueur. En traitant le tout par l'acide hydrochlorique concentré, et lavant le résidu huileux avec de l'eau, on obtient la liqueur

des Hollandais à l'état de pureté. Il reste dans la cornue du protochlorure d'antimoine solide, coloré en noir par du charbon.

La liqueur des Hollandais, préparée par l'un ou l'autre de ces procédés, jouit des propriétés suivantes. Elle est incolore, d'une saveur douceâtre, aromatique, d'une odeur éthérée particulière. Sa densité est de 1,24; celle de sa vapeur de 3,4484. Elle entre en ébullition à 85°. A la température de 9,3, sa vapeur fait équilibre à une colonne de mercure de $0,^{m}0626$. Elle est inflammable et brûle avec une flamme verte, en dégageant beaucoup d'acide hydrochlorique. Elle distille sans la moindre altération. Les dissolutions alcalines ne la décomposent pas. Si on fait passer sa vapeur à travers un tube chauffé au rouge, elle se décompose et fournit du gaz acide hydrochlorique et de l'hydrogène proto-carboné; il se dépose du charbon sur la paroi interne du tube. Elle est composée de

8 at. carbone	306,08	ou bien	24,3
8 at. hydrogène	50,00		4,1
4 at. chlore	885,28		71,6
	1241,36		100,0

La liqueur des Hollandais est une combinaison très-stable. L'acide sulfurique concentré ne l'altère pas; on peut même la distiller sur cet acide, comme on l'a vu plus haut. La potasse est dans le même cas, ainsi que la baryte anhydre.

Le potassium, à froid, agit peu sur elle dans les premiers instans; mais, peu à peu, la réaction se développe et la liqueur finit par s'attaquer. Une légère chaleur favorise beaucoup cette décomposition, qui donne naissance à du chlorure de potassium et à de l'hydrogène bicarboné, qui se dégage.

M. Pfaff a vu que la liqueur des Hollandais, abandonnée au soleil sous l'eau, s'y convertit en éther acétique et acide hydrochlorique. La réaction est fort simple, en effet

$$C^{16} H^{16} Ch^{8} + H^{8} O^{4} = C^{16} H^{16} O^{4} + Ch^{8} H^{8}$$
$$C^{16} H^{16} O^{4} = C^{8} H^{8}, H^{2} O + C^{8} H^{6} O^{3} \text{ éther acétique.}$$

Cette réaction mérite d'être examinée de nouveau, et peut conduire à des expériences propres à éclaircir la nature de la liqueur des Hollandais.

BROMURE D'HYDROGÈNE BICARBONÉ.

BALARD, *Ann. de chim.*, t. 32, p. 376.

3164. Quand on fait tomber du brôme, goutte à goutte, dans un flacon renfermant du gaz hydrogène bicarboné, il se convertit subitement en une matière d'apparence huileuse, qui n'est autre chose qu'une combinaison des deux corps. On la purifie, comme la liqueur des Hollandais.

Ce composé est liquide, incolore, volatil, d'une odeur éthérée et suave. Une chaleur rouge le décompose en acide hydrobromique et charbon. Il brûle, au contact d'un corps embrasé, en produisant une fumée épaisse et très-chargée d'acide hydrobromique.

M. Balard pense que cette combinaison se produit aussi en distillant l'eau-mère des salines jaunie par le chlore. S'il en est ainsi, et l'opinion de M. Balard commande la confiance, il serait fort curieux de fixer, par l'analyse, la nature exacte de ce corps préparé par ces deux procédés. C'est à l'auteur de la découverte du brôme à nous faire connaître la substance organique contenue dans l'eau de mer, et si disposée à céder de l'hydrogène bicarboné au brôme.

IODURE D'HYDROGÈNE BICARBONÉ.

FARADAY, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 16, p. 88.

3165. En exposant à l'action directe des rayons solaires, de l'iode dans un ballon rempli de gaz oléfiant, M. Faraday

a obtenu des cristaux d'un nouveau composé, qui a pris naissance, peu à peu, sans qu'il se soit formé d'acide hydriodique. Purifié par la potasse qui en sépare l'excès d'iode, il offre les propriétés suivantes.

Il est incolore, cristallin, friable, d'une saveur douceâtre, d'une odeur agréable; il ne conduit pas l'électricité.

Quand on le chauffe, il entre en fusion et se volatilise ensuite. Sa vapeur se condense en cristaux prismatiques ou en tables. Une température élevée le décompose et en sépare l'iode. Dans la flamme d'une lampe, il brûle en fournissant de l'iode et de l'acide hydriodique.

Il est soluble dans l'alcool et l'éther; mais il ne l'est ni dans l'eau, ni dans les alcalis, ni dans les acides. Entre 150 et 200°, il est décomposé par l'acide sulfurique concentré.

Il serait d'un grand intérêt de soumettre ce corps à une analyse exacte.

ALCOOL, OU BIHYDRATE D'HYDROGÈNE BICARBONÉ.

LOWITZ, *Ann. de chim.*, t. 10, p. 216.
RICHTER, *Crell annal.*, t. 2, p. 211.
SÖMMERING, *Journ. de pharm.*, t. 12, p. 222.
GRAHAM, *Journ. de pharm.*, t. 15, p. 105.
HUTTON, *Bibliot. univers.*, t. 53, p. 3.
FABRONI, *Ann. de chim.*, t. 30, p. 222.
VAN MARUM, *Ann. de chim.*, t. 30, p. 322.
CHAPTAL, *Ann. de chim.*, t. 35, p. 3; t. 36, p. 113, et t. 37, p. 3.
TH. DE SAUSSURE, *Ann. de chim.*, t. 42, p. 225; et t. 89, p. 273.
GAY-LUSSAC, *Ann. de chim.*, t. 86, p. 175; et t. 95, p. 311. *Ann. de chim. et de phys.*, t. 2, p. 130.
DUBUC, *Ann. de chim.*, t. 86, p. 314.

Brande, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 7, p. 76.
Pajot Descharmes, *Ann. de chim., et de phys.*, t. 29, p. 328.
Dumas et Boullay, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 36, p. 294.
Rudberg, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 48, p. 33.

3166. L'*alkohol* ou *alkofol*, dont on a fait successivement *alcohol* et *alcool*, est un produit dont on attribue la découverte à Arnauld de Villeneuve, chimiste célèbre qui vivait à Montpellier en 1300. Il est probable, néanmoins, qu'on avait eu quelque notion de l'existence de ce corps avant lui, car on savait dès long-temps faire usage des appareils distillatoires que nécessite sa préparation.

Outre le nom d'alcool, on a donné aux liqueurs qui renferment ce produit diverses dénominations bien connues, telles que *esprit de vin*, *esprit ardent*, *eau ardente*, *eau de vie*, etc.

L'alcool est un produit qui se forme constamment, pendant l'acte de la fermentation des liqueurs sucrées. On l'extrait des liqueurs spiritueuses de diverse nature qui en résultent, au moyen d'une distillation, et de rectifications ménagées, qui se pratiquent très en grand sur les vins dans le Midi, et sur des liqueurs préparées avec la pomme de terre ou diverses céréales dans le nord.

Il nous suffira de dire ici que l'alcool peut s'extraire de l'eau-de-vie, ou mieux encore de l'esprit de vin du commerce par divers procédés.

Le plus simple consiste à chauffer, jusqu'au rouge, de la chaux éteinte, afin de la priver d'eau, et à l'introduire pendant qu'elle est encore chaude, dans un alambic ou dans une cornue, où on la laisse refroidir exactement. On verse sur cette chaux un poids égal au sien d'esprit de vin du commerce, et on abandonne le mélange au repos, pendant

vingt-quatre heures. Au bout de ce temps, on distille au bain-marie, avec beaucoup de lenteur. Le produit obtenu consiste en alcool pur. Toutefois, les dernières portions recueillies renferment souvent un peu d'eau, et doivent être mises à part. Si l'esprit de vin employé était trop faible, une seule distillation serait insuffisante pour le débarrasser de toute son eau. Alors, on répéterait deux fois la même opération. Quand la densité de l'alcool ne change plus par de nouvelles distillations sur la chaux, on peut le considérer comme pur.

On peut remplacer la chaux par du carbonate de potasse récemment rougi, ou bien par de l'acétate de potasse fondu. Mais, comme ces deux derniers réactifs n'offrent aucun avantage particulier, on s'en tient généralement à l'emploi du premier, quand on veut recourir à la distillation. Le carbonate de potasse peut être employé d'une autre manière, qui était connue de Raymond-Lulle. Si on met de l'alcool hydraté en contact avec du carbonate de potasse sec, celui-ci s'empare de l'eau et s'y dissout, tandis que l'alcool déshydraté surnage.

On a essayé d'autres corps plus ou moins propres à fixer l'eau, tels que le plâtre sec, l'argile calcinée, le carbonate et le sulfate de soude, et l'on s'est convaincu bientôt que si tous ces corps sont bons pour amener l'alcool à un degré de concentration assez grand, ils sont insuffisans pour en séparer l'eau d'une manière absolue. Les corps les plus avides d'eau sont les seuls qui puissent conduire à ce dernier résultat. Mais, parmi eux, on en compte plusieurs dont diverses circonstances forcent à abandonner l'emploi. Les acides sulfurique, phosphorique et arsenique, par exemple, détruisent l'alcool et le convertissent en éther. La potasse et la soude caustique l'altèrent manifestement, surtout lorsque le mélange a le contact de l'air. Le chlorure de calcium se dissout dans l'alcool, presque aussi aisément que dans l'eau; d'où il suit, qu'à la distillation,

ce corps n'abandonne l'alcool qu'à une température supérieure à son point d'ébullition et à laquelle il perd déjà, lui-même, une trace d'eau. Il y a donc peu de chose à espérer de l'emploi de ces divers agens, si ce n'est toutefois du dernier qu'on emploie souvent au lieu de chaux vive.

Dans les diverses distillations dont il s'agit, on a cru remarquer que l'alcool était modifié, dans sa nature intime, par quelques unes des substances employées pour le dessécher. Il est fort à croire qu'il n'en est rien, et que le changement observé dans sa saveur ou ses autres qualités physiques, tient uniquement à ce qu'il est devenu très-avide d'eau, par cela même qu'on l'en a complétement dépouillé.

On a cru, de plus, et ceci ne mérite quelque attention qu'en raison du grand nombre de chimistes qui en ont fait la remarque à diverses époques, que le produit obtenu à la distillation, renfermait toujours une portion de la substance fixe employée pour en séparer l'eau. L'alcool rectifié sur la chaux retient, dit-on, des traces de chaux, qui suffisent pour lui communiquer la propriété de verdir le sirop de violettes, et ainsi des autres agens de concentration, ce qui est généralement vrai. Mais au lieu de l'attribuer à une volatilisation véritable de ces corps, il faut admettre tout simplement que ce sont des projections de matière solide qui ont lieu pendant la distillation, et qui sont difficiles à éviter même quand on opère dans un alambic.

3167. On a proposé d'autres méthodes pour rectifier l'esprit de vin, mais on ne doit pas les considérer comme des méthodes pratiques. Elles sont fort intéressantes, toutefois, et jettent beaucoup de jour sur les propriétés de l'alcool.

Si on met dans le vide de l'esprit de vin à côté d'un vase rempli de chaux vive, l'esprit perdra de son eau, peu à peu, et se convertira en alcool absolu.

On se rend facilement compte de ce résultat, car la chaux n'ayant aucune affinité pour la vapeur alcoolique, n'en dépouille pas l'espace, et celui-ci, une fois saturé, ne peut pas en admettre davantage. L'eau, au contraire, se trouve absorbée par la chaux, à mesure qu'elle se vaporise, et passe ainsi, tout entière, à l'état d'hydrate de chaux. Ce procédé est long ; il est dispendieux ; car une portion de l'alcool distille et vient ruisseler sur les parois de la cloche, ou sur le plateau de la machine pneumatique. Il n'en faut donc pas faire usage, s'il s'agit de se procurer l'alcool absolu. Il est clair qu'on ne peut pas se servir de chlorure de calcium au lieu de chaux, car, à un certain terme, il absorberait l'alcool et l'eau avec une facilité presque égale; en sorte que l'opération s'arrêterait d'elle-même avant que l'alcool fût anhydre.

Pajot Descharmes, à qui l'on doit la première idée de ce procédé, employait du chlorure de calcium et se contentait de renfermer sous une cloche deux vases renfermant l'un le chlorure, et l'autre l'esprit qu'il s'agissait de concentrer. La rectification ainsi faite, est plus lente, moins complète, et entraîne une plus grande perte d'alcool. La substitution de la chaux au chlorure de calcium, et l'emploi du vide, sont dus à M. Graham.

Il existe un procédé fort singulier pour concentrer l'eau-de-vie, ou même l'esprit de vin. Il consiste à placer ces liquides dans une vessie, ou, en général, dans une membrane animale. Peu à peu, l'eau traverse la membrane et s'évapore, tandis que l'alcool se concentre. On voit que la membrane ayant plus d'affinité pour l'eau que pour l'alcool, prend celle-ci et la cède à l'air à mesure, de façon qu'elle en dépouille l'alcool. Mais ce procédé est lent ; il donne de l'alcool qui tient toujours quelque matière grasse en dissolution, et qui exige, en conséquence, une nouvelle distillation. M. Sômmering, qui a fait connaître cette méthode, conseille d'enduire la vessie en dedans d'une couche ou deux de gélatine.

Les personnes qui se livrent à la contrebande des esprits, les font souvent entrer à Paris dans des vessies remplies au tiers environ qui se cachent sous les vêtemens, et qui, plaquées sur le ventre, le dos ou la poitrine, y prennent la forme du corps. Elles ont observé depuis long-temps qu'après avoir séjourné dans ces appareils, l'esprit a perdu de son volume et gagné en richesse, ce qui s'explique par la méthode de concentration dont on vient de parler.

3168. L'alcool pur est un liquide incolore, très-fluide, plus mobile que l'eau, d'une odeur faible mais agréable, d'une saveur âcre et brûlante, qui diminue considérablement quand on l'étend d'eau. Cette saveur caustique provient en partie de ce qu'il enlève de l'eau aux parties vivantes et molles avec lesquelles il est mis en contact, et dont il détermine la coagulation, quand elles sont de nature albumineuse. C'est ainsi que son injection dans les veines détermine une mort subite en produisant des caillots dans le sang. C'est ainsi que son action sur les tissus peut s'étendre jusqu'au point d'éteindre la vie dans ces parties, aussi la mort est-elle souvent la suite de son introduction dans l'estomac. Ces actions vénéneuses cessent lorsqu'il est étendu; pris en petite quantité, il excite les forces, tandis qu'à plus forte dose il les détruit, au contraire, et produit l'ivresse.

Brodie et M. Orfila ont soumis l'alcool à des expériences exactes qui ont fait connaître sa manière d'agir sur l'économie animale. Injecté dans les veines, il tue mécaniquement, en coagulant le sang. Injecté dans le tissu cellulaire, il est absorbé et détermine bientôt la mort. Le sang se trouve encore coagulé tout autour du siége de l'opération. Enfin, si on l'introduit dans l'estomac, il détermine encore la mort, et offre alors une triple complication de phénomènes qui sont dus à l'action sur la membrane interne de l'estomac qui s'enflamme vivement, à l'action sur le sang qui se coagule, et enfin à l'action sur le cer-

veau. Cette dernière commence toujours par une excitation de l'organe, et se termine, comme on sait, par un état de coma ou d'insensibilité.

La pesanteur spécifique de l'alcool, à la température de 15°, est de 0,7947, celle de l'eau étant prise pour unité; à 17° elle est égale à 0,79235; à 20° — 0,791; à 78° 41 — 0,73869. Ces densités se rapportent à celle de l'eau prise pour unité à son maximum de densité. D'après M. Despretz la chaleur spécifique de l'alcool est de 0,52.

On n'a pas obtenu l'alcool sous forme solide, même en le refroidissant jusqu'à 59° au dessous de zéro. Cependant M. Hutton assure être parvenu à solidifier de l'alcool de 0,802 en l'exposant à un froid de — 79°. L'alcool s'était partagé en trois couches; la couche inférieure était la plus forte, M. Hutton la regardait comme étant de l'alcool pur. Elle contenait des prismes à quatre pans rectangulaires, terminés par des pyramides à deux ou quatre faces. Cette couche de liquide répandait à l'air des fumées et une forte odeur d'alcool. Les deux couches supérieures, qu'on pouvait séparer de la précédente, étaient jaunes. Ces trois couches se mêlaient en se dégelant, et reproduisaient une seule couche d'alcool ordinaire. M. Hutton n'ayant pas fait connaître le procédé par lequel il avait obtenu un si grand froid, on n'a pas pu répéter ces expériences. Ses résultats paraissent d'autant plus difficiles à admettre, qu'il n'a jamais répondu aux doutes qu'on a émis sur eux.

M. Gay-Lussac a déterminé la contraction qu'éprouve l'alcool à partir de son point d'ébullition; les résultats de ses observations se trouvent réunis dans le tableau suivant, dans lequel le volume de l'alcool à son point d'ébullition, est supposé égal à 1,000.

Température en degrés centigrades.	Volume de l'alcool.
78°,4	1000,0
73,4	994,4
68,4	988,6
63,4	982,5
58,4	975,7
53,4	970,9
48,4	965,3
43,4	960,0
38,4	954,4
33,4	948,9
28,4	943,6
23,4	938,6
18,4	934,0
13,4	929,3
8,4	924,5
3,4	919,9

D'après M. Gay-Lussac, l'alcool bout sous la pression de 0^m 76 à la température de 78° 41. Un volume d'alcool bouillant donne 488,3 volumes de vapeur, le volume de celle-ci étant évalué à la température de 100°. La densité de la vapeur d'alcool est de 1,6133 d'après M. Gay-Lussac, ou de 1,6011 calculée d'après sa composition. Suivant M. Despretz, la chaleur latente de la vapeur d'alcool est à celle de l'eau comme 331,9 à 531.

3169. A une température élevée, l'alcool est décomposé en produits gazeux, qui doivent tendre à se réduire à des volumes égaux d'hydrogène, d'hydrogène demi-carboné et d'oxide de carbone. M. Th. de Saussure, qui a étudié cette décomposition, fit passer à travers un tube de porcelaine, chauffé au rouge, de la vapeur d'alcool. L'opération fut exécutée si lentement qu'elle dura quatorze heures. Il se déposa sur la paroi interne du tube de porcelaine des traces de charbon. Les produits gazeux furent conduits à travers un long tube de verre entouré de glace, où il se déposa un peu d'un corps volatil cris-

tallisé en paillettes. C'était sans doute de la naphtaline; elle était accompagnée d'un autre produit fluide et oléagineux, d'une couleur brunâtre, d'une odeur empyreumatique, et en même temps analogue à celle du benjoin. Le mélange de gaz d'une densité de 0,586, où l'acide carbonique entrait tout au plus pour 0,005, absorbait 1,22 de son volume de gaz oxigène, en donnant naissance à 0,8115 de gaz acide carbonique. Ainsi, ce gaz, comme l'hydrogène bicarboné, entre l'acide carbonique qu'il forme et l'oxigène qu'il consomme, présente le rapport de 3 ; 2; ce qui indique dans ses élémens les rapports convenables pour former de l'eau et de l'hydrogêne bicarboné.

Quand on fait passer une étincelle électrique à travers un mélange d'oxigène et de vapeur d'alcool, celle-ci s'enflamme et brûle avec explosion. La vapeur d'alcool exige trois fois son volume d'oxigène, donne deux fois son volume d'acide carbonique, et trois fois son volume de vapeur d'eau. Lorsqu'on enflamme l'alcool au contact de l'air, toute la surface du liquide prend feu, et l'alcool brûle avec une flamme allongée et pâle. Quand on tient des objets volumineux et froids dans la flamme de l'alcool pur, celle-ci y dépose une petite quantité de suie. L'alcool faible brûle plus difficilement; sa flamme est bleue, moins brillante; elle ne dépose aucune fuliginosité.

Si on fait brûler l'alcool au moyen d'une mèche autour de laquelle on a placé un fil de platine tourné en spirale et qu'on éteigne subitement la flamme, le fil de platine reste incandescent tant qu'il y a de l'alcool. La combustion de la vapeur d'alcool, continue, mais elle est incomplète, et outre l'acide carbonique et l'eau, il se forme de l'acide acétique impur qu'on a nommé acide lampique, qui communique à la vapeur qui s'élève du fil de platine, une odeur piquante et désagréable.

Le noir de platine qu'on met en contact avec une petite

quantité d'alcool, l'échauffe jusqu'à l'incandescence et met ainsi le feu à l'alcool qui se convertit en eau et acide carbonique. Quand on humecte mieux la poudre de platine ou bien qu'on la met en rapport avec de l'air chargé de vapeur d'alcool, la combustion s'opère à une température plus basse; l'oxigène est encore absorbé, et il se forme par l'oxidation de l'alcool, de véritable acide acétique concentré dont les vapeurs se volatilisent à mesure. Ce phénomène intéressant a été découvert par E. Davy; après lui, Doebereiner l'a étudié avec plus de soin.

Ce dernier chimiste s'est assuré que l'acide acétique n'était pas le seul produit de la combustion de l'alcool sous l'influence du noir de platine, il a reconnu dans cette réaction, la production d'un corps éthéré particulier que nous décrirons plus loin sous le nom d'*acétal*.

M. Liebig a vu que lorsqu'on met en contact avec de la potasse les produits de la combustion lente de l'alcool par le noir de platine, il se forme un dépôt jaune dont la nature n'est pas connue.

Le même chimiste assure que certaines variétés de platine divisé, celui, par exemple, qu'on obtient en précipitant le chlorure de platine par le zinc, décompose l'alcool avec absorption d'oxigène, sans produire ni acide acétique, ni acide carbonique. Il se forme un produit gazeux nouveau sans doute, mais qui n'a pas été étudié.

En mettant de côté toutes les circonstances accidentelles dont on vient de parler, il reste certain que l'alcool sous l'influence de l'air et du noir de platine donne naissance à de l'eau et à de l'acide acétique, qui se forment en vertu de la formule suivante :

$$C^8 H^{12} O^2 + O^4 = C^8 H^8 O^4 + H^4 O^2$$

dont nous avons déjà discuté ailleurs les conséquences principales.

Au lieu de noir de platine, on peut employer du platine moins divisé, mais il faut prendre soin alors d'en élever la température vers 60 ou 100°.

Quand on substitue de l'oxigène pur à l'air ordinaire, le noir de platine détermine toujours une vive ignition. Si on humecte, par exemple, du noir de platine avec de l'alcool et qu'on plonge la poudre humide dans un flacon de gaz oxigène, il se produit immédiatement une combustion vive; la poudre rougit et lance des étincelles; l'alcool prend feu et l'action cesse bientôt, faut e de matière alcoolique.

3170. En décomposant l'alcool par le feu, M. Th. de Saussure avait déjà établi la composition de ce corps. M. Gay-Lussac, en prenant la densité de sa vapeur, avait fixé son poids atomique. Une analyse directe de ce liquide faite au moyen de l'oxide de cuivre, par M. Boullay et moi, et nos recherches sur les éthers sont venues confirmer ces premiers résultats.

L'alcool est donc formé de

8 at. carbone	306,08	52,67
12 at. hydrogène	75,00	12,90
2 at. oxigène	200,00	34,43
1 at. alcool	581,08	100,00

ou en d'autres termes de

4 vol. hydrogène bicarboné	356,08	—	61,27
4 vol. eau	225,00	—	38,73
4 vol. alcool	581,08		100,00

3171. A des températures basses, l'alcool n'éprouve aucune altération rapide au contact de l'air, si ce n'est qu'il absorbe une certaine quantité d'eau, et s'affaiblit quand l'air est humide. Il absorbe en même temps un peu d'air

qui peut être expulsé facilement par l'ébullition. L'alcool absorbe plus d'oxigène que l'eau; selon M. de Saussure, il en prend 0,16 de son volume, tandis que l'eau n'en absorbe que 0,065.

Une température de 100 ou 120°, change beaucoup l'action de l'air sur l'alcool. On voit se reproduire alors cette combustion lente dont il a été question plus haut et qui occasione la formation de l'acide acétique. Cet acide peut se former encore à la température ordinaire, mais alors le phénomène est excessivement lent.

3172. L'alcool a beaucoup d'affinité pour l'eau; et quand on le mêle avec ce liquide, il se dégage un peu de chaleur. Si au contraire on le mêle avec de la neige ou de la glace pilée, il y a production de froid. Lorsqu'on mêle, par exemple, de l'alcool anhydre à 0° avec de la neige également à 0°, la température peut s'abaisser jusqu'à — 37°, si la quantité de neige employée excède un peu celle que l'alcool peut fondre.

Quand on mêle l'alcool avec de l'eau, il se produit une contraction qui augmente peu à peu, jusqu'à ce que le mélange se trouve composé de 100 parties d'alcool et de 116,23 parties d'eau. D'après M. Rudberg, 100 volumes de ce mélange à 15°, contiennent 53,739 volumes d'alcool anhydre et 49,836 d'eau, qui se sont contractés de 3,775 volumes, c'est-à-dire de 103,775 à 100. Sa pesanteur spécifique est de 0,927 à 15°. A partir de ce point, la contraction produite par de nouvelles additions d'eau devient de plus en plus faible, et finit même par se changer en une dilatation apparente. M. Thillaye a reconnu depuis long-temps, en effet, que si on mêle de l'alcool très-aqueux, dont la densité est par exemple de 0,954 à 15° avec un volume égal d'eau, sa pesanteur spécifique s'élève à 0,9768. Si le volume de l'esprit de vin et de l'eau ne changeaient pas, la densité du mélange serait de 0,9772.

Il n'en est pas moins certain que l'alcool et l'eau se

contractent toujours, quand on les mêle et dans toute espèce de proportion. Mais si l'on prend de l'alcool contenant de l'eau, de telle sorte que le mélange soit fortement contracté, on conçoit qu'en ajoutant une certaine dose d'eau, la contraction primitive s'affaiblit, et peut même simuler une dilatation.

Tous ces résultats deviendront plus clairs, en étudiant le tableau suivant calculé par M. Rudberg. Il est basé sur les expériences de M. Gay-Lussac pour les richesses supérieures à 30 pour 100, et sur celles de Tralles pour les suivantes.

Quantités d'alcool (en volumes) contenu dans 100 part.	Contraction en centièmes du volume de la liqueur.	Quantités d'alcool (en volumes) contenu dans 100 part.	Contraction en centièmes du volume de la liqueur.
100	0.	50	3,745
95	1,18	45	3,64
90	1,94	40	3,44
85	2,47	35	3,14
80	2,87	30	2,72
75	3,19	25	2,24
70	3,44	20	1,72
65	3,615	15	1,20
60	3,73	10	0,72
55	3,77	5	0,31

Ce tableau donne le maximum de contraction à 55 d'alcool absolu pour 100 de mélange; mais M. Rudberg l'a fixé par ses propres expériences à 54 d'alcool pour 100. On a donc

	En volumes.	En poids.	Contenant oxigène.	
Alcool	54,00	42,91	44,78	1
Eau	49,77	49,77	44,25	3
	103,77	92,68		

C'est-à-dire, en définitive, que l'alcool et l'eau constituent un hydrate $C^8 H^{12} O^2 + H^{12} O^6$, qui est déterminé

par cela même que sa production correspond au maximum de contraction entre ces deux corps.

Quant à la valeur absolue de la contraction, elle varie avec la température. En calculant les expériences de Tralles, on trouve les résultats suivans :

à + 4°	3,97
à + 14°	3,77
à + 17,5	3,60
à + 37,5	3,31

d'où l'on voit qu'elle diminue avec la température, résultat facile à prévoir; car il s'accorde avec l'affaiblissement de l'attraction que l'écartement des molécules devait occasioner.

Quand on mêle l'alcool avec de l'eau, sa volatilité ainsi que la dilatation qu'il éprouve par l'action de la chaleur, diminuent. Mais quand on distille de l'alcool aqueux, la portion qui a passé est toujours plus riche en alcool que celle qui reste dans le vase distillatoire, et la température à laquelle la liqueur bout, s'élève peu à peu.

3173. L'alcool dissout quelques millièmes de soufre. La dissolution saturée à la température de l'ébullition, laisse déposer par le refroidissement, de petits cristaux de soufre qui sont grenus, brillans et presque incolores. Cette dissolution possède une odeur hépatique, particulière et désagréable. L'eau en précipite le soufre. Pour obtenir une dissolution plus riche en soufre, M. de Lauraguais opérait cette dissolution de telle manière que les deux corps se rencontraient à l'état de vapeur. Pour cela, on fait bouillir le soufre dans un vase distillatoire muni d'un chapiteau dans lequel on suspend un flacon contenant de l'alcool. Il se condense une dissolution jaune rougeâtre, qui contient du gaz hydrogène sulfuré formé aux dépens de l'alcool, et qui jouit de la propriété de précipiter les solutions métalliques. M. de Lauraguais, par un procédé

fort grossier il est vrai, estime à un centième la quantité de soufre dissoute par l'alcool dans cette circonstance.

L'alcool dissout également le phosphore; celui-ci exige pour sa dissolution 320 parties d'alcool froid, et 240 parties d'alcool bouillant. L'excès de phosphore se dépose par le refroidissement. Cette dissolution saturée, mise en contact avec l'air, paraît lumineuse dans l'obscurité, surtout quand on la mêle avec de l'eau. Si l'on place un flacon à moitié plein d'une pareille dissolution dans un vase contenant de l'eau à 80°, les vapeurs alcooliques chargées de phosphore qui se dégagent du flacon, avant que la liqueur n'entre en ébullition, produisent dans l'obscurité une flamme faible, de plusieurs pouces de hauteur, mais qui ne donne pas de chaleur.

Le chlore est absorbé par l'alcool qui est décomposé. Il se forme de l'acide hydrochlorique en abondance et divers produits que nous étudierons plus loin. Ces produits sont de l'éther acétique, une huile chlorée, que j'appelle huile chloralcoolique, enfin deux corps bien distincts, qui ont reçu les noms de chloral et de chloroforme.

3174. Le brôme exerce, sans aucun doute, une action parfaitement semblable à celle du chlore. On connaît du moins le *bromal* et le *bromoforme*.

Pour obtenir le bromal, M. Löwig fait couler du brôme dans de l'alcool absolu. Une réaction vive se manifeste et occasione un dégagement de chaleur considérable accompagné d'une formation abondante d'acide hydrobromique. Au flacon où se fait le mélange, on joint trois flacons de Woulf; le premier vide, le second contenant de l'eau, et le troisième une solution alcaline. La réaction n'est complète qu'après qu'on a employé environ 15 ou 20 parties de brôme pour une partie d'alcool.

Dans le flacon vide, on trouve du bromal, de l'éther hydrobromique et une matière cristalline qu'on regarde comme du bromure de carbone.

Dans le flacon où l'on a opéré le mélange, il reste du bromal mêlé d'huile bromalcoolique.

On réunit les produits de ces deux flacons et on les agite avec de l'acide sulfurique, qui sépare le bromal. On verra du reste un traitement de ce genre exposé plus en détail, à l'occasion du chloral.

Le bromal est liquide, incolore, gras au toucher; il tache le papier, mais la tache disparaît à l'air. Il se volatilise sans altération. Il se dissout dans l'eau. La dissolution abandonnée à l'évaporation, fournit de gros cristaux de bromal hydraté. Celui-ci est très-fusible et se liquéfie même à la chaleur de la main. Le bromal anhydre attire l'humidité de l'air et donne naissance à des cristaux semblables de bromal hydraté. L'acide sulfurique concentré enlève l'eau au bromal hydraté et reproduit du bromal anhydre. Le bromal anhydre dissout du brôme sans s'altérer. Il dissout aussi du soufre et du phosphore. Les alcalis anhydres ne l'altèrent pas. Mais les alcalis hydratés lui enlèvent du brôme et le convertissent en bromoforme. Il se produit en même temps, un peu de formiate alcalin.

La composition du bromal anhydre est représentée probablement par $C^8 H^2 O^2 Br^6$, et celle du bromal hydraté par $C^8 H^2 O^2 Br^6, H^4 O^2$.

On concevra mieux les détails de l'histoire de ce corps et la théorie de ses réactions, en étudiant d'abord le chapitre où nous traiterons du chloral et du chloroforme. La plus parfaite analogie paraît exister entre ces substances.

On ne connaît pas l'iodal, mais on trouvera plus loin l'histoire de l'iodoforme.

L'iode est très-soluble dans l'alcool, qui se colore en brun. Une dissolution saturée à chaud, laisse déposer pendant le refroidissement de petits cristaux brillans d'iode. Cette dissolution est troublée par l'eau qui en précipite l'iode

en brun. Elle se décompose graduellement, surtout sous l'influence de la chaleur; il se forme de l'acide hydriodique, et à la fin la liqueur répand une odeur éthérée. Il serait de quelque intérêt de soumettre l'alcool à l'action de l'iode à une température de 100°, par exemple, et d'étudier avec soin les produits qui se forment en même temps que l'acide hydriodique.

3175. Le potassium et le sodium décomposent l'alcool avec lenteur; mais si l'on fait intervenir la chaleur, il se dégage une grande quantité de gaz hydrogène carboné.

3176. L'action des acides sur l'alcool est si remarquable qu'elle devra nous occuper d'une manière fort détaillée dans les articles qui vont suivre. Ce liquide dissout presque tous les acides énergiques et peut donner naissance à trois sortes de produits en réagissant sur eux.

Tantôt, il perd la moitié de son eau et se convertit en *éther*. Les acides sulfurique, phosphorique, arsénique et fluoborique agissent de cette manière.

Tantôt, l'acide s'empare de l'hydrogène carboné et constitue des sels neutres de cette base. Tel est le cas des acides hydrochlorique, hydriodique, hydrobromique, acétique, oxalique, benzoïque, et de la plupart des acides.

Tantôt, l'acide s'unit encore à l'hydrogène bicarboné, mais de manière à constituer des sels acides qui, neutralisés par des bases minérales, forment des sels doubles particuliers. Ce sont ces sels acides d'hydrogène carboné que l'on désigne sous les noms d'acides sulfovinique, phosphovinique, oxalovinique. Les acides sulfurique, phosphorique et oxalique sont, en effet, les seuls qu'on ait combinés de cette manière à l'hydrogène bicarboné.

Tantôt, enfin, l'acide agit sur l'alcool comme sur un combustible, en lui cédant de l'oxigène. Tel est le cas des acides chlorique, bromique, chromique, etc.

L'acide sulfurique anhydre se dissout dans l'alcool pur et donne naissance immédiatement à un bisulfate d'hy-

drogène carboné, qui sera décrit plus loin, sous le nom d'acide éthionique. Il se forme en même temps de l'acide sulfurique hydraté.

L'acide sulfurique concentré dégage beaucoup de chaleur, quand on le mêle avec l'alcool. Il se forme encore un bisulfate d'hydrogène carboné, mais celui-ci constitue l'acide sulfovinique. En même temps, une partie de l'acide sulfurique s'hydrate davantage.

Si l'acide sulfurique renfermait trop d'eau, il n'agirait point sur l'alcool, par simple mélange. Mais en chauffant la liqueur, la réaction serait déterminée et l'on obtiendrait encore de l'acide sulfovinique.

En chauffant deux parties d'acide sulfurique concentré et une partie d'alcool, on obtient le produit connu sous le nom d'*éther*, c'est-à-dire de l'alcool privé de la moitié de son eau.

En chauffant trois parties d'acide sulfurique et une partie d'alcool, on obtient encore de l'éther, mais il se forme alors beaucoup de la matière connue sous le nom d'huile du vin pesante.

Enfin, en chauffant trois et demie ou quatre parties d'acide sulfurique et une partie d'alcool, il se dégage essentiellement de l'hydrogène bicarboné. Il se forme encore de l'éther et de l'huile du vin pesante, mais bien moins que dans les occasions précédentes.

On n'a point étudié l'action de l'acide phosphorique anhydre sur l'alcool.

L'acide phosphorique hydraté se dissout très-bien dans ce liquide et donne naissance immédiatement, et mieux à l'aide d'une douce chaleur, à de l'acide phosphovinique. En chauffant davantage, il se dégagerait de l'éther.

L'acide arsénique donne aussi de l'éther avec l'alcool, mais on n'a pas constaté la production d'un acide arsénicovinique.

L'acide fluoborique est dans le même cas.

L'alcool et l'acide nitrique réagissent avec beaucoup de violence l'un sur l'autre. Quand on mêle l'alcool avec son poids d'acide nitrique fumant, le mélange s'échauffe très-fortement ; et, si l'on y ajoute un peu d'acide sulfurique concentré, il peut même s'enflammer. Si l'on emploie de l'acide nitrique moins fort, et qu'on expose le mélange à une douce chaleur, il ne tarde pas à entrer en ébullition. Si on continue le feu, la réaction devient tellement vive alors, qu'il peut y avoir explosion. Du gaz acide carbonique, du deutoxide d'azote et de l'éther nitreux se dégagent ; il se produit dans la liqueur de l'acide acétique, de l'acide oxalhydrique et de l'acide oxalique. Ce dernier peut même être obtenu à l'état cristallisé, quoiqu'il soit en petite quantité.

L'alcool, convenablement étendu, peut être mêlé avec les acides chlorique et bromique sans subir de décomposition. Il n'en est pas de même de l'alcool anhydre; l'acide bromique le transforme en éther acétique, et il y a du brôme mis en liberté. L'acide chlorique concentré le transforme en acide acétique concentré, sans qu'il se forme d'acide carbonique. Cette expérience est dangereuse à tenter ; le mélange faisant souvent explosion. Qnand on mêle l'acide chlorique avec une petite quantité d'alcool, celui-ci s'enflamme et brûle aux dépens de l'oxigène de l'acide. Si l'alcool est étendu d'une plus grande quantité d'eau ; l'acide chlorique le convertit en éther acétique.

3177. L'alcool et les acides donnent naissance, par leur simple mélange, à une autre série de phénomènes, reconnus par M. Chevreul, et sur lesquels M. Pelouze a réuni des observations pleines d'intérêt.

L'alcool, l'éther, l'éther acétique et sans doute beaucoup de liquides analogues masquent plus ou moins complétement les propriétés des acides les plus puissans.

Ainsi, l'acide sulfurique concentré mêlé d'alcool pur n'agit sur aucun carbonate neutre; il agit, au contraire,

sur l'acétate de potasse et en dégage d'abondantes vapeurs d'acide acétique mêlé d'éther acétique.

L'acide hydrochlorique dissous dans l'alcool n'agit point sur le carbonate de potasse; il décompose la craie, le marbre et les carbonates de strontiane, de magnésie et de soude.

L'acide nitrique mêlé d'acool ne décompose pas le carbonate de potasse. Il agit vivement sur le carbonate de chaux et de strontiane, lentement sur ceux de magnésie, de baryte et de soude.

L'acide acétique, l'acide tartrique et l'acide paratartrique dissous dans l'alcool ne décomposent aucun carbonate.

L'acide citrique décompose celui de potasse et celui de magnésie, et n'agit point sur ceux de baryte, de strontiane et de chaux.

L'acide oxalique agit sur ceux de strontiane, de chaux et de magnésie; il ne décompose pas ceux de potasse et de chaux.

Ces expériences montrent qu'une liqueur alcoolique peut sembler neutre aux papiers et à certains réactifs, bien qu'elle soit fortement acide. Une petite quantité d'eau ne suffirait même pas pour faire apparaître la réaction acide; car si l'on mêle une dissolution alcoolique d'acide acétique et une dissolution aqueuse saturée de carbonate de potasse, ce dernier sel se précipite sans atlération.

On ne peut donner de ces divers faits aucune explication satisfaisante. On voit bien que l'alcool, qui ne conduit pas l'électricité, forme avec les acides des mélanges mauvais conducteurs, mais si cette cause réglait seule les phénomènes, il ne devrait jamais y avoir d'action, ce qui est contraire à l'expérience. Il faut donc recourir aux solubilités variées des matières employées ou produites, et voir dans ces phénomènes une nouvelle application des lois de Berthollet.

3178. L'alcool dissout les hydrates de potasse et de soude. Dans les premiers instans, ils s'y dissolvent sans s'altérer; mais, au bout de quelques heures, une réaction s'opère, la liqueur se colore en jaune, puis se fonce de plus en plus et devient brune. Le changement que subit l'alcool dans cette circonstance n'a pas été étudié. Il est certain que l'air y entre pour beaucoup, mais on ne saurait dire si l'alcool et l'alcali, à l'abri de l'air, ne s'altéreraient pas. On a même fort peu examiné les produits résultant de l'action qui s'opère au contact de l'air. Il paraît qu'il se forme une résine et de l'acide acétique. La liqueur ne laisse point déposer de carbonate de potasse; et, quand on l'évapore, il arrive un degré de concentration où la substance brune est détruite, et forme, à la surface de la liqueur, une croûte de charbon sous laquelle on trouve l'hydrate de potasse fondu et incolore. Dans cet état, il contient la proportion d'eau qui constitue son eau de cristallisation, et, par le refroïdissement, il se fige. Pendant la destruction de la substance brune, il se forme un peu d'acide carbonique qui s'unit à l'alcali.

La lithine, la strontiane et la chaux même à l'état d'hydrates, ne se dissolvent dans l'alcool qu'en petite quantité. Il paraît, toutefois, que l'alcool peut constituer avec ces bases de véritables combinaisons insolubles. Cependant il devient alcalin, mais la réaction n'est sensible qu'après l'évaporation de la majeure partie de l'alcool. L'ammoniaque est absorbée en grande quantité par l'alcool.

L'alcool dissout les sulfures terreux et alcalins. Les degrés de sulfuration les plus élevés s'y dissolvent le mieux.

3179. Parmi les chlorures, bromures ou iodures qui sont solubles dans l'eau, il en est peu qui ne soient également solubles dans l'alcool. On met cette propriété à profit, dans l'analyse, pour séparer quelques composés de ce genre,

par exemple pour séparer le chlorure de chrôme que l'alcool dissout du chlorure de plomb que ce liquide ne dissout pas. En général, les combinaisons dont il s'agit sont moins solubles dans l'alcool qu'elles ne le sont dans l'eau.

On profite encore de cette propriété dissolvante, quand il s'agit de produire des flammes colorées. C'est avec une solution alcoolique de chlorure de cuivre qu'on obtient des flammes vertes ; le chlorure de strontium donne une flamme pourpre ; le chlorure de sodium lui-même dénature la flamme de l'alcool et lui donne un ton livide.

Non seulement l'alcool dissout ces composés binaires, mais encore il se combine avec eux et joue le même rôle que l'eau de cristallisation.

Je crois que c'est à Hellot qu'on doit la première remarque de cette nature. Il a observé une véritable combinaison cristallisable entre l'alcool et le protochlorure d'antimoine. Ces composés ne sont encore ni bien étudiés ni bien définis, mais ils méritent certainement l'attention des observateurs. On donnera donc ici quelques exemples de ce genre de combinaison, d'après les expériences de M. Graham.

Le chlorure de calcium sec, se combine à l'alcool avec dégagement de chaleur et se dissout dans ce liquide. La température s'élève quelquefois jusqu'à l'ébullition. La solution est épaisse, visqueuse, transparente ; elle bout à 86°. Quand elle est saturée et qu'on la laisse refroidir, elle fournit des cristaux lamelleux, rectangulaires. Exposés à l'air, ils en attirent rapidement l'humidité. Ce composé renferme à peu près 62 p. °/₀ d'alcool.

Le chlorure de zinc sec, s'unit également à l'alcool, et forme une solution qui, étant concentrée et refroidie, devient visqueuse comme un sirop très-cuit. Elle commence bientôt à déposer des cristaux irréguliers qui renferment environ 15 p. °/₀ d'alcool.

Le chlorure de manganèse, se dissout également dans l'alcool avec chaleur, et la liqueur concentrée abandonne des cristaux qui contiennent 52 p. % d'alcool.

M. Graham a obtenu de même des combinaisons de l'alcool avec les chlorures de magnésium et de fer. Il est évident qu'un grand nombre de chlorures anhydres jouiraient de la même propriété.

Il serait de quelque intérêt d'étudier, sous ce point de vue, les dissolutions alcooliques des sulfures et des cyanures alcalins. Il pourrait en résulter des composés capables de fournir des réactions intéressantes.

3180. L'alcool s'unit également aux sels; il dissout plus ou moins facilement un grand nombre d'entre eux, et forme, avec quelques uns, des combinaisons cristallisables, dans lesquelles il joue le rôle de l'eau de cristallisation. Pour obtenir de semblables combinaisons, il faut que l'alcool et les sels qu'on emploie soient parfaitement anhydres. M. Graham a étudié quelques combinaisons de cette espèce.

Le nitrate de magnésie, par exemple, se dissout dans l'alcool en si grande abondance qu'il ne faut guère que quatre parties d'alcool froid et deux d'alcool bouillant, pour en dissoudre une de nitrate de magnésie. Par le refroidissement, les dissolutions chaudes laissent déposer des cristaux nacrés, fusibles, qui renferment 73 p. % d'alcool.

Le nitrate de chaux sec se dissout aussi très-facilement dans l'alcool; mais la liqueur ne cristallise qu'à l'aide d'un froid un peu vif. Le composé ressemble au précédent, et renferme 41 p. % d'alcool.

3181. Après l'eau, l'alcool est le dissolvant le plus employé. Les usages économiques de l'alcool sont très-nombreux. Étendu, il sert généralement de boisson. On l'emploie comme dissolvant dans la préparation des vernis. Il entre dans la composition des liqueurs des tables. Il fait

partie des vins, de la bière, du cidre et de toutes les liqueurs fermentées. En médecine, on l'emploie pour dissoudre les principes actifs d'un grand nombre de produits, ce qui donne naissance aux médicamens connus sous le nom de teintures.

On ne rencontre jamais dans le commerce de l'alcool absolu, mais on y trouve de l'alcool contenant un peu d'eau, qui porte le nom d'*esprit*, et de l'alcool plus faible qui reçoit celui d'*eau-de-vie*.

L'eau-de-vie possède une valeur qui n'est pas toujours proportionnelle à la quantité d'alcool absolu qu'elle renferme, mais qui dépend en grande partie de son arôme ou de sa saveur propres. Les esprits sont, au contraire, toujours évalués d'après leur teneur en alcool. Les transactions du commerce et les droits qui pèsent sur les esprits exigent donc que l'on ait un moyen prompt et sûr pour fixer la teneur en alcool d'une liqueur alcoolique quelconque.

Ce problème offrirait quelque difficulté, s'il s'agissait d'un liquide complexe renfermant à la fois de l'alcool, de l'eau et quelque substance saline ou sucrée en dissolution. Il faudrait alors employer des méthodes qui seront exposées ailleurs, quand il sera question de l'essai des vins pour alcool.

Mais, lorsqu'il s'agit d'un liquide formé seulement d'alcool et d'eau, il suffit de prendre sa densité et sa température, car on a construit des tables qui donnent immédiatement sa richesse.

On se contentait, autrefois, de procédés très-imparfaits. Il y a un siècle, on prescrivait de mettre de la poudre dans une cuiller, de l'arroser d'eau-de-vie et d'enflammer celle-ci. Quand la poudre prenait feu, l'eau-de-vie était jugée de bonne qualité; dans le cas contraire, elle était rejetée. Il est clair que la partie spiritueuse une fois brûlée, laisse un résidu aqueux, et qu'en conséquence, la

poudre pouvait brûler ou demeurer intacte avec la même eau-de-vie, selon qu'on en mettait peu ou beaucoup dans la cuiller. Cette épreuve fut donc abandonnée.

En agitant vivement l'eau-de-vie dans un flacon, il se forme à la surface du liquide une série de gouttelettes, et l'on dit alors que l'eau-de-vie fait *la perle*. Ce caractère appartient à l'eau-de-vie, *preuve de Hollande*, qui marque 19° à l'aréomètre de Cartier, et qui renferme environ la moitié de son volume d'alcool absolu. Cette variété d'eau-de-vie est devenue un type auquel on a rapporté tous les alcools commerciaux.

Ainsi, l'on appelle *esprit trois-cinq*, celui dont *trois volumes*, ajoutés à *deux volumes d'eau*, composent *cinq volumes* d'eau-de-vie à 19° ou preuve de Hollande;

Esprit trois-six, celui dont trois mesures, ajoutées à trois mesures d'eau, en font six d'eau-de-vie à 19°. Cet esprit trois-six est l'alcool ordinaire du commerce, qui marque 33° à l'aréomètre de Cartier;

Esprit *trois-sept*, celui dont trois mesures et quatre d'eau en forment sept d'eau-de-vie à 19°.

Ces termes consacrés par l'usage ont besoin d'être connus.

En France, l'aréomètre légal, à l'aide duquel on détermine maintenant la teneur en alcool des esprits ou eaux-de-vie, est alcoomètre de M. Gay-Lussac, qui exprime immédiatement les centièmes en volumes d'alcool absolu, contenus dans la liqueur. L'expérience doit être faite à 15°. Si la température est plus haute ou plus basse, des tables de corrections calculées avec soin, donnent immédiatement le titre réel de la liqueur. Cet instrument, ainsi que l'instruction et les tables, se se trouvent chez M. Collardeau.

M. Marozeau l'a soumis à quelques expériences, qui lui ont permis de donner les densités correspondantes à

ses divers degrés. Nous allons donner cette table, qui nous servira de terme de comparaison.

Les degrés de l'alcoomètre expriment des centièmes du volume de la liqueur en alcool absolu, à la température de 15° centigrades.

Degrés de l'alcool.	Densités.	Degrés de l'alcool.	Densités.	Degrés de l'alcool.	Densités.
0	1.000	34	0.962	67	0.899
1	0.999	35	0.960	68	0.896
2	0.997	36	0.959	69	0.893
3	0.996	37	0.957	70	0.891
4	0.994	38	0.956	71	0.888
5	0.993	39	0.954	72	0.886
6	0.992	40	0.953	73	0.884
7	0.990	41	0.951	74	0.881
8	0.989	42	0.949	75	0.879
9	0.988	43	0.948	76	0.876
10	0.987	44	0.946	77	0.874
11	0.986	45	0.945	78	0.871
12	0.984	46	0.943	79	0.868
13	0.983	47	0.941	80	0.865
14	0.982	48	0.940	81	0.863
15	0.981	49	0.938	82	0.860
16	0.980	50	0.936	83	8.857
17	0.979	51	0.934	84	0.854
18	0.978	52	0.932	85	0.851
19	0.977	53	0.930	86	0.848
20	0.976	54	0.928	87	0.845
21	0.975	55	0.926	88	0.842
22	0.974	56	0.924	89	0.838
23	0.973	57	0.922	90	0.835
24	0.972	58	0.920	91	0.832
25	0.971	59	0.918	92	0.829
26	0.970	60	0.915	93	0.826
27	0.969	61	0.913	94	0.822
28	0.968	62	0.911	95	0.818
29	0.967	63	0.909	96	0.814
30	0.966	64	0.906	97	0.810
31	0.965	65	0.904	98	0.805
32	0.964	66	0.902	99	0.800
33	0.963			100	0.795

On peut à la rigueur, remplacer les tables publiées par M. Gay-Lussac, en faisant usage de la formule suivante, donnée par M. Francœur, et qui permet, en général, de corriger les variations dues à la température :

$$Richesse = c + 0,4\,t$$

c étant le degré de l'alcoomètre, et t la température, au dessus ou au dessous de 15°.

Ainsi, l'alcoomètre étant à 70°, et la température à 25°, on aurait :

$$\text{Richesse} = 70 - (0,4 \times 10) = 66$$

Si, l'alcoomètre étant à 70°, la température se trouvait à 5°, on aurait :

$$\text{Richesse} = 70 + (0,4 \times 10) = 74.$$

3182. Outre l'alcoomètre de M. Gay-Lussac, on se sert dans le commerce d'un pèse-liqueur, connu sous le nom d'aréomètre de Cartier. L'usage général de cet instrument a rendu ses degrés familiers, non seulement aux commerçans, mais même aux chimistes, qui long-temps s'en sont servis pour apprécier le titre des alcools faibles.

M. Marozeau a construit également une table de correspondance entre les densités et les degrés de l'aréomètre de Cartier, ce qui rend cet instrument à peu près comparable à l'alcoomètre. Je dis à peu près, car il n'est pas rare de trouver des aréomètres de Cartier, qui sont inexacts d'un degré ou bien près, et presque tous, au lieu de marquer zéro dans l'eau distillée, marquent réellement demi-degré ou trois quarts de degré.

Les expériences sont faites à 12°, 5 centigrades.

Degrés de Cartier.	Densités.	Degrés de Cartier.	Densités.	Degrés de Cartier.	Densités.
10	1.000	21	0.922	33	0.851
11	0.992	22	0.916	34	0.845
12	0.985	23	0.909	35	0.840
13	0.977	24	0.903	36	0.835
14	0.970	25	0.897	37	0.830
15	0.963	26	0.891	38	0.825
16	0.956	27	0.885	39	0.819
17	0.949	28	0.879	40	0.814
18	0.942	29	0.872	41	0.809
19	0.935	30	0.867	42	0.804
20	0.929	31	0.862	43	0.799
		32	0.856	44	0.794

3183. Les expériences de M. Gay-Lussac ont été faites avec un soin extrême, mais il n'a publié que les résultats relatifs à l'emploi de son alcoomètre centésimal, sans donner les densités d'où il est parti pour le construire.

Comme il arrive souvent qu'on a recours à la pesée pour déterminer la richesse d'un alcool, on peut désirer quelque chose de plus précis que la table de M. Marozeau, déjà citée. En effet, dans celle-ci, c'est l'alcoomètre qu'on a observé, pour en déduire la densité, ce qui ne saurait être d'une grande précision.

M. Tralles, de Berlin, a publié en 1811, une suite de tables dressées sur les expériences de Gilpin, dont il sera question plus loin. La densité d'un mélange alcoolique étant donnée, elles déterminent rigoureusement sa teneur en volumes d'alcool absolu. Ces tables seront consultées avec profit, toutes les fois qu'on aura pris la densité d'un mélange alcoolique pour en connaître la richesse.

TABLE I.

Alcool en centièmes du volume.	Densité de la liqueur à + 15° 5 cent.	Différences entre les densités.	Alcool en centièmes du volume.	Densité de la liqueur à + 15° 5 cent.	Différence entre les densités.	Alcool en centièmes du volume	Densité de la liqueur à + 15° 5 cent.	Différence entre les densités.	Alcool en centièmes du volume.	Densité de la liqueur à +- 15° 5 cent.	Différence entre les densités.
0	0,9991		27	0,9679	10	54	0,9254	21	78	0,8685	27
1	9976	15	28	9668	11	55	9234	20	79	8658	27
2	9961	15	29	9657	11	56	9213	21	80	8631	27
3	9947	14	30	9646	11	57	9192	21	81	8603	28
4	9933	14	31	9634	12	58	9170	22	82	8575	28
5	9919	14	82	9622	12	59	9148	22	83	8547	28
6	9906	13	33	9609	13	60	9126	22	84	8518	29
7	9893	13	34	9596	13	61	9104	22	85	8488	30
8	9881	12	35	9583	13	62	9082	22	86	8458	30
9	9869	12	36	9570	13	63	9059	23	87	8428	30
10	9857	12	37	9556	14	64	9036	23	88	8397	31
11	9845	12	38	9541	15	65	9013	23	89	8365	32
12	9834	11	39	9526	15	66	8989	24	90	8332	33
13	9823	11	40	9510	16	67	8965	24	91	8299	33
14	9812	11	41	9494	16	68	8941	24	92	8265	34
15	9802	10	42	9478	16	69	8917	24	93	8230	35
16	9791	11	43	9461	17	70	8892	25	94	8194	36
17	9781	10	44	9444	17	71	8867	25	95	8157	37
18	9771	10	45	9427	17	72	8842	25	96	8118	39
19	9761	10	46	9409	18	73	8817	25	97	8077	41
20	9751	10	47	9391	18	74	8791	26	98	8034	43
21	9741	10	48	9373	18	75	8765	26	99	7988	46
22	9731	10	49	9354	19	76	8739	26	100	7939	49
23	9720	11	50	9335	19	77	8712	27			
24	9710	10	51	9315	20						
25	9700	10	52	9295	20						
26	9689	11	53	9275	20						

3184. La table qui précède ayant été calculée pour la température de 15,5 centigr., il devient nécessaire de corriger les résultats obtenus à d'autres températures, avant de leur appliquer les richesses qu'elle exprime. C'est ce qu'on fait aisément au moyen de la table suivante, qui donne les nombres qu'il faut ajouter à la densité ou en retrancher, pour obtenir la densité correspondante à 15°5.

Dans cette table, les densités sont corrigées de la dilatation du verre; ce sont des densités absolues.

TABLE II.

Alcool en centièmes du volume.	Densité à 15° 55 centig.	Nombres qui, *ajoutés* à la densité, font connaître la pesanteur spécifique de la liqueur à la température indiquée dans la colonne.					
		+ 12,78.	+ 10.	+ 7,22.	+ 4,44.	+ 1,67.	— 1,11.
0	0,9991	4	7	9	9	9	7
5	9919	4	7	9	10	10	9
10	9857	5	9	12	14	15	15
15	9802	6	12	17	21	23	25
20	9751	8	16	23	29	35	39
25	9700	10	21	31	39	48	56
30	9646	13	26	39	51	62	73
35	9583	16	31	46	61	75	89
40	9510	18	35	52	70	87	103
45	9427	19	39	57	76	94	112
50	9335	20	40	60	80	99	118
55	9234	21	42	63	84	104	124
60	9126	22	43	65	86	107	127
65	9013	22	45	67	88	109	130
70	8892	22	45	68	90	112	133
75	8765	23	46	68	91	113	135
80	8631	23	47	70	92	115	137
85	8488	23	47	70	93	116	139
90	8332	24	48	71	94	117	140

Suite de la TABLE II.

Alcool en centiè-du volume.	Densité à 15,55 centigrades.	Nombres qui, *retranchés* de la densité, donnent la densité de la liqueur au degré du thermomètre indiqué dans la colonne.							
		18,33 c.	21,11 c.	23,89 c.	26,67 c.	29,44 c.	32,22 c.	35 c.	37,78 c.
0	0,9991	5	11	17	24	32	40	50	60
5	9919	5	11	18	25	33	42	51	62
10	9857	6	13	20	29	37	47	57	68
15	9802	7	15	25	34	44	55	67	79
20	9751	9	19	30	41	53	66	79	93
25	9700	11	24	36	50	63	78	93	109
30	9646	14	28	43	59	75	91	108	125
35	9583	17	33	50	68	86	104	122	141
40	9510	18	37	56	75	94	114	134	154
45	9427	20	40	60	80	101	122	143	164
50	9335	21	42	63	84	106	128	150	178
55	9234	22	43	65	87	109	132	155	173
60	9126	22	44	67	90	113	136	159	183
65	9013	22	45	68	92	115	138	162	187
70	8892	23	46	69	93	117	141	165	190
75	8765	23	46	70	94	119	143	167	192
80	8631	23	47	71	96	120	144	169	194
85	8488	24	48	72	96	121	145	170	195
90	8332	24	48	72	97	121	146	171	196

3185. La table suivante donne les densités apparentes, telles qu'on les obtient immédiatement, en pesant l'alcool dans un vase de verre, sans faire de correction pour la dilatation de celui-ci. Elle est donc plus commode que la précédente et simplifie les calculs.

TABLE III.

Alcool pour cent.	Température.					
	+ 1,11. centig.	+ 1,67. centig.	+ 4,44. centig.	+ 7,22 centig.	+ 10. centig.	+ 12,78 centig.
0	9994	9997	9997	6968.	9997	9994
5	924	9926	9926	9926	9925	9922
10	9868	9868	9868	9867	9865	9861
15	9823	9822	9820	9817	9813	9807
20	9786	9782	9777	9772	9768	9759
25	9752	9745	9737	9729	9720	9709
30	9715	9705	9694	9683	9671	9658
35	9668	9655	9641	9627	9612	9598
40	9609	9594	9577	9560	9544	9527
45	9535	9518	9500	9482	9464	9445
50	9449	9431	9413	9393	9374	9354
55	9354	9335	9316	9295	9275	9254
60	9249	9230	9210	9189	9168	9147
65	9140	9120	9099	9078	9056	9034
70	9021	9001	8980	8958	8936	8913
75	8896	8875	8854	8832	8810	8787
80	8764	8734	8721	8699	8676	8653
85	8623	8601	8579	8556	8533	8510
90	8469	8446	8423	8401	8379	8355
Alcool pour cent.	**Température.**					
	+ 15,56 centig.	+ 18,33 centig.	+ 21.11 centig.	+ 23,89 centig.	+ 26,67 centig.	+ 29,44 centig.
0	9991	9987	9981	9976	9970	9963
5	9919	9915	9909	9903	9897	9889
10	9857	9852	9845	9839	9831	9823
15	9802	9796	9788	9779	9771	9761
20	9751	9743	9733	9723	9713	9701
25	9700	9690	9678	9666	9653	9640
30	9646	9633	9619	9605	9590	9574
35	9583	9567	9551	9535	9518	9500
40	9510	9493	9474	9456	9438	9419
45	9427	9408	9388	9369	9350	9329
50	9335	9315	9294	9274	9253	9232
55	9234	9213	9192	9171	9150	9128
60	9126	9105	9083	9061	9039	9016
65	9013	8992	8969	8947	8924	8901
70	8892	8870	8847	8825	8801	8778
75	8765	8743	8720	8697	8[illegible]73	8649
80	8631	8609	8585	8562	8538	851[illegible]
85	8488	8465	8441	8418	8394	8370
90	8332	8309	8285	8262	8238	8214

3186. Enfin, dans la table suivante, on a donné la quantité d'alcool absolu à 15°5 C., que renferme une liqueur alcoolique, dont on détermine la densité à une température quelconque, ce qui les ramène toutes à une unité commune.

L'alcool est évalué en centièmes du volume qu'aurait la liqueur, si elle était ramenée à 15°5.

TABLE IV.

Alcool pour cent.	Température.					
	+ 1,11 centig.	+ 1,67 centig.	+ 4,44 centig.	+ 7,22 centig.	+ 10, centig.	+ 12,78 centig.
0	9994	9997	9997	9998	9997	9994
5	9924	9926	9926	9926	9925	9922
10	9868	9869	9868	9867	9865	9861
15	9823	9822	9820	9817	9813	9807
20	9786	9782	9777	9772	9766	9759
25	9753	9746	9738	9729	9720	9709
30	9717	9707	9695	9684	9672	9659
35	9671	9658	9644	9629	9614	9599
40	9615	9598	9581	9563	9546	9528
45	9544	9525	9506	9486	9467	9447
50	9460	9440	9420	9399	9378	9356
55	9368	9347	9325	9302	9279	9256
60	9267	9245	9222	9198	9174	9150
65	9162	9138	9113	9088	9063	9038
70	9046	9021	8996	8970	8944	8917
75	8925	8899	8873	8847	8820	8792
80	8798	8771	8744	8716	8688	8659
85	8663	8635	8606	8577	8547	8517
90	8517	8486	8455	8425	8395	8363

Suite de la TABLE IV.

Alcool pour cent.	Température.					
	+ 15,56 centig.	+ 18,33 centig.	+ 21,11 centig.	+ 23,89 centig.	+ 26,67 centig.	+ 29,44 centig.
0	9991	9987	9981	9970	9970	9962
5	9919	9915	9909	9903	9897	9889
10	9857	9852	9845	9839	9831	9823
15	9802	9796	9788	9779	9771	9761
20	9751	9743	9733	9722	9711	9700
25	9700	9690	9678	9665	9652	9638
30	9646	9632	9618	9603	9588	9572
35	9583	9566	9549	9532	9514	9495
40	9510	9491	9472	9452	9433	9412
45	9427	9406	9385	9364	9342	9320
50	9335	9313	9290	9267	9244	9221
55	9234	9211	9187	9163	9139	9114
60	9126	9102	9076	9051	9026	9000
65	9013	8988	8962	8936	8909	8882
70	8892	8866	8839	8812	8784	8756
75	8765	8738	8710	8681	8652	8622
80	8631	8602	8573	8544	8514	8483
85	8488	8458	8427	8396	8365	8333
90	8332	8300	8268	8236	8204	8171

Quand on fait usage de ces diverses tables, on ne doit pas perdre de vue que l'alcool y est évalué au volume. Au moyen de sa densité, on peut retrouver les poids correspondans.

Il existe des tables dressées par Gilpin, qui donnent l'alcool en poids, mais on y a pris comme étalon l'alcool d'une densité 0,825 et non point l'alcool absolu. Il faudrait donc, si l'on voulait s'en servir, un petit calcul pour connaître la quantité d'alcool absolu que l'étalon représente, et dès lors elles n'offrent aucun avantage sur les tables précédentes.

DUHAMEL et GROSSE, *Mémoires de l'Acad. des sciences*, ann. 1734, p. 41.

HELLOT, *Mémoires de l'Acad. des scienc.*, ann. 1735, p. 237 et ann. 1739, p. 62.

CADET, *Mém. de l'Acad. des scienc.*, ann. 1774, p. 524, ann. 1780, p. 274.

FOURCROY et VAUQUELIN, *Ann. de chim.*, t. 23, p. 203, t. 29, p. 281.

LAUDET, *Ann. de chim.*, t. 34, p. 282.

DABIT, *Ann. de chim.*, t. 34, p. 289.

BUSSY, *Journ. de pharm.*, t. 10, p. 202.

TH. de SAUSSURE, *Ann. de chim.*, t. 62, p. 235; et t. 89, p. 273.

GAY-LUSSAC, *Ann. de chim.*, t. 95, p. 311; et *Ann. de chim. et de phys.* t. 2, p. 98.

BERTHOLLET, *Mém. de l'Acad. des scienc.*, 1785; et *Ann. de chim. et de phys.*, t. 1, p. 426.

DESFOSSES, *Ann. de chim. et de physiq.*, t. 16, p, 72.

J. DUMAS et P. BOULLAY, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 36, p. 294.

SÉRULLAS, *Ann. de chim. et de physiq.*, t. 30, p. 253.

HENNELL, *Ann. de chim. et de physiq.*, t. 49, p. 190.

LIEBIG, *Ann. de chim. et de physiq.*, t. 55, p. 113.

MITSCHERLICH, *Ann. de chim. et de physiq.*, t. 56, p. 343.

3187. Les premières recettes pour la préparation de l'éther ont été données, en 1540, par Valerius Cordus, qui lui avait donné le nom d'*oleum vitrioli dulce*, mais on ne peut douter que cette dénomination trompeuse n'ait fait souvent confondre le véritable éther qui n'est point huileux, avec un autre corps, le sulfate d'hydrogène carboné, qui a toute l'apparence d'une huile. De sorte que le véritable éther demeurait méconnu. Ce n'est que près de deux siècles plus tard que Frobenius, chimiste ignoré du reste, et qu'on regarde même comme un pseudonyme, remit son existence en lumière et remplaça son nom par celui d'éther.

Tout le monde connaît les propriétés physiques fort curieuses de l'éther. On ne sera donc point surpris que sa nouvelle apparition qui eut lieu vers l'an 1720, ait été accueillie avec un certain enthousiasme. Le produit éthéré de Frobenius fut bientôt imité par un Anglais, Godfrey Haenkwitz, et plus tard en France par Grosse. Newton connaissait ce corps, avait indiqué la manière de le préparer au moyen de l'alcool et de l'acide sulfurique, et malgré ce renseignement, on eut beaucoup de peine en France à trouver le procédé convenable pour obtenir l'éther. On mettait trop d'acide, ou trop peu ; on ne savait pas séparer l'éther de l'alcool en excès ; enfin, on était toujours tenté de gâter le mélange par l'addition de quelque huile essentielle ou de quelque autre acide, prenant pour vraie la description trompeuse de Frobenius : *paratur ex sale volatili urinoso, plantarum phlogisto, aceto valdè subtili, per summam fermentationem cunctis subtilissimè resolutis et unitis.*

Grosse conseilla en 1734, de distiller avec ménagement une partie d'acide sulfurique et deux parties d'alcool ; de rejeter le premier produit et de mettre à part le second qui renferme l'éther. Après avoir séparé de celui-ci l'éther par l'eau, il distillait ce dernier à une chaleur très-douce avec du carbonate de potasse. Sauf le dosage, on reconnaît facilement dans cet ancien procédé, celui dont on fait encore usage.

3188. L'éther pur est incolore, très-fluide, d'une odeur particulière, forte et pénétrante, d'une saveur d'abord âcre, brûlante et douceâtre, puis fraîche. Il ne possède aucune réaction acide ou alcaline, ne conduit pas l'électricité, et réfracte fortement la lumière.

L'éther est un des liquides les plus volatils. Il bout, suivant M. Gay-Lussac, à la température de 35°,6 sous la pression de 0,76. Cette volatilité se manifeste, quand on verse de l'éther sur la main, parce qu'il se vaporise rapidement en produisant un froid, qui peut devenir considérable, si l'évaporation se fait plus vite encore. En effet, si on entoure la boule d'un thermomètre de coton et qu'on l'agite vivement dans l'air, après l'avoir arrosée d'éther, la température descend bien au dessous de zéro.

Sa tension se rapproche beaucoup de celle de l'eau,

quand on compare ces deux liquides à égale distance de leur point d'ébullition. Ce fait reconnu par M. Dalton, l'avait d'abord conduit à établir que tous les liquides volatils étaient soumis à la même loi, ce qui n'a pas été confirmé.

Le volume de l'éther éprouve, par l'action de la chaleur, des variations plus grandes que celui de l'alcool. M. Gay-Lussac a consigné les résultats de ses observations sur ce sujet, dans la table suivante, où le volume de l'éther pris à son point d'ébullition, est supposé égal à 1000.

35,66	1000
30,66	991,9
25,66	983,8
20,66	975,8
15,66	968,2
10,66	960,9
5,66	953,6
0,66	948,0
— 4,33	941,3
— 9,33	934,5
— 14 33	928,0
— 19,33	922,0

Quand on chauffe l'éther jusqu'à 35°,6, il entre en ébullition et disparaît tout entier sans s'altérer. La vapeur qui se forme est dense; ramenée par le calcul à 0° et 0,76, sa densité est égale à 2,565. Cette circonstance, l'inflammabilité et la grande volatilité de l'éther, rendent facilement compte des accidens graves que ce produit a souvent occasionés. En effet, quand on verse de l'éther, il répand d'abondantes vapeurs, que leur densité amène dans les parties inférieures de l'appartement. Quand on n'est pas éloigné d'une cheminée, elles peuvent s'y enflammer et propager l'incendie jusqu'à l'éther lui-même. En pareil cas, il faut conserver assez de présence d'esprit pour boucher immédiatement le flacon.

Mais, si le flacon est volumineux, s'il se brise et que l'éther vienne à s'enflammer, aucun moyen ne peut mettre à l'abri des accidens désastreux qui peuvent survenir. Des incendies nombreux, de nombreuses victimes, témoignent du danger et de la nécessité des précautions préventives. La plus simple et la plus naturelle consiste à conserver l'éther dans des flacons d'un petit volume, d'un demi-litre par exemple, et à le manier loin de tout foyer allumé.

Si l'on refroidit l'éther jusqu'à 31° au dessous de zéro, il commence à cristalliser en lames blanches et brillantes ; et, à — 44°, il forme une masse solide, blanche, cristalline. Fourcroy et Vauquelin qui ont fait cette expérience comparent les cristaux à ceux du chlorate de potasse ou de l'acide benzoïque. M. Thénard, de son côté, dit que l'éther ne gèle pas à 50° au dessous de zéro et M. Bussy n'a pu le solidifier, en le soumettant au froid produit par l'évaporation de l'acide sulfureux, ce qui correspond à 57° au dessous de zéro. Il faudrait donc vérifier ce fait par de nouvelles épreuves, car on a peine à expliquer l'erreur dans laquelle seraient tombés Fourcroy et Vauquelin.

3189. Si on fait passer de l'éther en vapeur, au travers d'un tube de porcelaine chauffé au rouge, il se décompose complétement, et donne à peu près les mêmes produits que l'alcool. D'après la composition de l'éther, on voit qu'il tend à se produire deux volumes d'oxide de carbone, quatre volumes d'hydrogène protocarboné et un volume d'hydrogène bicarboné. Mais les résultats de l'expérience sont un peu plus compliqués. On obtient dans le tube une trace de charbon, et il se condense dans le récipient 2 pour 100 d'une huile brune, en partie visqueuse, en partie lamelleuse et cristalline. La partie cristalline est soluble dans l'alcool, tandis que la partie visqueuse ne se dissout que dans l'éther. Les gaz consistent en un mélange de gaz hydrogène protocarboné et bicarboné, de gaz oxide de carbone, et de quelques traces de gaz acide carbonique.

Cette expérience, faite avec beaucoup de soin, par M. Th. de Saussure, avait jeté un grand jour sur la nature de l'éther, mais sa composition a été tout-à-fait éclaircie par les analyses suivantes.

L'éther s'enflamme facilement, et brûle avec une flamme blanche et fugilineuse, sans laisser de résidu. Sa vapeur, mêlée avec dix fois son volume de gaz oxigène, brûle avec une explosion violente, quand on la soumet à l'action d'une étincelle électrique, en absorbant 6 volumes de gaz oxigène, et donnant naissance à 4 volumes de gaz carbonique. Si le gaz oxigène renferme plus du tiers de son volume d'éther, la combustion est incomplète.

Lorsqu'on fait passer l'étincelle électrique, à travers un mélange d'air et d'éther, dans les mêmes proportions, celui-ci ne détone pas et reste intact.

Quand on fait tomber dans un flacon de gaz oxigène quelques gouttes d'éther, la vapeur qui se produit sur-le-champ, même à la température ordinaire, suffit pour constituer un mélange explosif.

En combinant ces résultats observés par M. Th. de Saussure avec la densité de la vapeur d'éther, M. Gay-Lussac avait déjà établi la vraie nature de ce corps. Des analyses ultérieures faites au moyen de l'oxide de cuivre l'ont confirmée. Il est formé de :

8 at. carbone	306,08	—	65,3
10 at. hydrogène	62,50	—	13,3
1 at. oxigène	100,00	—	21,4
1 at. éther	468,58	—	100,0

Ou en d'autres termes de

1 at. hydrogène bicarboné	256,08	—	75,9
2 at. eau	112,20	—	24,1
1 at. éther	468,58	—	100,0

Chaque atome d'éther représente quatre volumes de vapeur. La formule rationnelle de ce corps, C^8H^8, H^2O, montre de suite qu'il renferme moitié moins d'eau que l'alcool.

3190. On a fait peu d'expériences exactes relativement à l'action de l'éther sur les divers agens chimiques. Nous allons rappeler les principaux résultats.

Exposé au contact de l'air et de la lumière, dans des flacons que l'on ouvre de temps en temps, par exemple, il s'altère peu à peu, absorbe de l'oxigène, et se convertit graduellement en acide acétique et en eau. Ce changement s'opère plus promptement, à ce qu'on dit, lorsqu'on fait simplement bouillir l'éther au contact de l'air. La présence de l'acide acétique ne s'observe pas immédiatement, parce qu'il se combine avec l'éther non décomposé, et donne naissance à de l'éther acétique. Mais quand ce changement a fait quelque progrès, l'éther offre une réaction acide.

Il paraît donc qu'il est difficile de conserver l'éther

sans qu'il s'y forme de l'éther acétique ou de l'acide acétique. Mais, nous manquons de lumières, sur les conditions précises des altérations que l'éther éprouve de l'action lente de l'air. Comme l'éther acétique est difficile à distinguer de l'éther sulfurique lui-même, il n'est pas aisé d'en constater immédiatement la production. Il faudrait mettre de l'éther sec et de l'éther humide dans des vases renfermant du gaz oxigène et étudier les produits formés au bout de quelque temps de contact.

A ce sujet, nous dirons quelques mots d'une substance que M. Gay-Lussac a remarquée, en examinant de l'éther pur, qui avait séjourné pendant deux années dans un flacon qui en était rempli, et qu'on avait ouvert de temps à autre. Sa densité s'était élevée et il laissait, quand on l'évaporait, une liqueur acide. Pendant cette opération, son point d'ébullition s'élevait graduellement de 35°6 à 55°6. Le résidu, soluble en toutes proportions dans l'eau, doué d'une odeur mixte d'éther sulfurique et d'éther acétique, possédait une saveur brûlante, âcre et persistante; il contenait de l'acide acétique. L'acide sulfurique concentré en séparait quelques gouttes d'une huile limpide, fluide à la température ordinaire, et d'une saveur très-âcre. Lorsqu'on ajoutait à ce résidu un peu d'acide hydrochlorique, puis de l'acide sulfurique concentré, et qu'on refroidissait la masse, il s'en séparait des flocons blancs, qui fondaient, à 65°, comme de la cire. Cette substance pouvait être distillée avec de l'eau, et, après cette opération, elle cristallisait en prismes. Son odeur était éthérée et sa saveur brûlante; elle était facilement soluble dans l'éther. L'eau elle-même, en dissolvait quelques traces et en prenait la saveur et l'odeur. Jetée sur une lame métallique chaude, elle s'évaporait, en laissant une trace charbonneuse. Placée au fond d'un petit tube où l'on mit ensuite quelques fragmens de verre, puis de la baryte; et chauffée, elle fit explosion et brisa le tube en mille éclats; ce qui indique qu'elle contenait du chlore en grande quantité, car elle se comportait, en ce cas, comme le chloral. La potasse la dissolvait, et en chauffant, il se formait du chlorure de potassium.

3191. Le chlore gazeux pur détruit l'éther sur-le-champ,

avec flamme rouge, explosion et dépôt de charbon. Il suffit de faire tomber quelques gouttes d'éther dans un flacon de chlore pour voir apparaître ces phénomènes. Quand le chlore est mêlé d'acide carbonique, il peut admettre, pour quelques instans la vapeur d'éther, et le mélange ne s'enflamme qu'au contact d'une bougie allumée; il se produit une légère détonation accompagnée d'un dépôt de charbon. Ce dépôt est plus considérable si, après avoir enflammé l'éther, on l'introduit dans le chlore, où il continue à brûler.

Le chlore est absorbé par l'éther, qui se transforme en une huile analogue à l'huile chloralcoolique, dont il sera question plus loin. Mais, on a eu tort cependant, de confondre ces deux produits, comme on l'a fait quelquefois.

Pour traiter l'éther par le chlore, il faut le refroidir, sans quoi chaque bulle de chlore y produit une inflammation. Il faut donc entourer le flacon de glace. Mais à mesure que l'éther se charge du produit de la réaction, celle-ci diminuant d'intensité, on peut retirer la glace, et à la fin, on doit même entourer d'eau chaude le flacon qui renferme la matière. Il se forme une grande quantité d'acide hydrochlorique et un produit huileux qui demeure dissous dans l'excès d'éther.

On agite la matière avec de l'eau, puis on la fait bouillir, jusqu'à ce que son point d'ébullition se fixe. Enfin on la distille.

Suivant M. Liebig, elle bout à 139°, sa densité est égale à 1,611. Elle est huileuse, aromatique, insoluble dans l'eau et dans les dissolutions alcalines qui ne l'attaquent pas. Elle résiste à froid à l'action de l'acide sulfurique concentré, ce qui la distingue de l'huile provenant de l'action du chlore sur l'alcool.

Mêlée avec une solution alcoolique de potasse, elle fournit une grande quantité de chlorure de potassium. En ajoutant de l'eau, il se précipite une substance huileuse, aromatique, qui paraît distincte; tout cela réclame de nouvelles études.

L'éther dissout très-bien le brôme. Il enlève même ce corps à l'eau, en prenant une couleur rouge jaunâtre. Au premier instant, le brôme se dissout sans altérer l'éther, mais une dissolution de brôme dans l'éther, aban-

donnée pendant quelques jours à elle-même, perd sa couleur. Elle contient alors de l'acide hydrobromique, et une combinaison éthérée du brôme.

L'iode se dissout également dans l'éther. Dans la dissolution, qui est brune, il se forme peu à peu de l'acide hydriodique et probablement quelque autre substance, qui n'a point été reconnue.

Le soufre se dissout en petite quantité, mais assez facilement dans l'éther, même à froid. La dissolution est incolore; son odeur et sa saveur rappellent celles de l'hydrogène sulfuré. Elle contient environ 0,013 de soufre, et peut se mêler avec une petite quantité d'eau, sans que ce corps se dépose. A l'air, cette dissolution s'acidifie. Par l'évaporation, elle laisse le soufre sous forme d'aiguilles.

L'éther dissout un peu plus de phosphore, environ 2,66 pour 100 de son poids. La dissolution est incolore, et lumineuse dans l'obscurité. Elle s'acidifie à l'air, et abandonne du phosphore, quand on la mêle avec de l'eau ou avec de l'alcool. Si, après avoir distillé la moitié de l'éther, on laisse refroidir le résidu, le phosphore s'en dépose en cristaux. Exposée à la lumière solaire, elle se trouble et laisse déposer des flocons rouges. Quand il y a du phosphore en excès, il devient rouge lui-même.

3391. L'éther se dissout dans une certaine quantité d'eau. Neuf parties de celle-ci en dissolvent une d'éther. La dissolution perd son éther à chaud. Réciproquement, l'éther dissout aussi de l'eau en petite quantité, de telle sorte que l'éther, qui a été agité avec de l'eau, en contient. On l'en débarrasse en l'agitant avec du chlorure de calcium.

L'éther ne se combine pas avec une petite quantité d'acide sulfurique; mais, si on mêle ces deux liquides à parties égales, la combinaison s'opère, le mélange devient noir. Il donne à la distillation de l'huile douce du vin, du gaz oléfiant, de l'acide acétique, de l'acide sulfureux et de l'eau, en laissant pour résidu un corps d'abord résinoïde, puis charbonneux.

L'éther et l'acide nitrique se décomposent à chaud, en donnant naissance à de l'acide carbonique, de l'acide acétique et de l'acide oxalique.

L'éther se mêle, en toutes proportions, avec l'alcool, auquel il communique sa saveur et son odeur; la présence de l'alcool se manifeste en ce que la densité du liquide est plus grande, et le point d'ébullition plus élevé. On emploie en médecine, sous le nom de liqueur d'Hoffmann, un mélange de deux parties d'alcool et d'une partie d'éther.

Les alcalis n'exercent qu'une faible action sur l'éther; mais, si l'on opère sous l'influence de l'air, ils déterminent, surtout à l'aide d'une légère chaleur, une formation d'acide acétique, qui s'unit à l'alcali. Quand on traite l'éther en vase clos, par l'hydrate de potasse ou de chaux, il prend une odeur désagréable et dissout une petite quantité d'alcali.

Le gaz ammoniaque est absorbé en abondance par l'éther.

Le potassium et le sodium s'oxident lentement dans l'éther, en dégageant du gaz hydrogène, ou plutôt un gaz qui n'a pas été convenablement étudié.

Le chlorure d'or se dissout parfaitement dans l'éther, qui l'enlève même à sa dissolution aqueuse. Cette propriété est employée dans l'analyse, pour séparer le chlorure d'or de quelques autres chlorures que l'éther n'enlève point à l'eau. Dès l'année 1785, Hellot l'a mise à profit, pour séparer l'or du zinc. Le chlorure de fer, le sublimé corrosif partagent cette propriété et peuvent, comme le chlorure d'or, être enlevés à l'eau par l'éther.

Il dissout aussi certains sels métalliques, parmi lesquels je me contenterai de citer le nitrate de mercure, qu'il peut même enlever à une dissolution aqueuse de ce sel, pourvu qu'elle renferme un excès d'acide. Cette dissolution obtenue par Cadet et Lassone, était connue sous le nom d'*éther mercuriel*.

3193. L'éther sulfurique est employé fréquemment en médecine, soit à l'état de pureté, soit à l'état de mélange avec l'alcool. Dans ce dernier cas, il est désigné sous le nom de *liqueur ou gouttes d'Hoffmann*.

On se sert très-fréquemment de l'éther comme dissolvant dans l'analyse des matières végétales ou animales. Il dissout beaucoup de substances de nature grasse ou rési-

neuse que l'alcool attaquerait mal, tandis qu'il est sans action sur d'autres produits que l'alcool dissout.

En général, les matières très-hydrogénées se dissolvent mieux dans l'éther que dans l'alcool, et mieux dans l'alcool que dans l'eau. L'inverse a lieu pour les composés organiques riches en oxigène.

3194. *Préparation de l'éther.* La préparation de l'éther consiste à distiller un simple mélange d'alcool et d'acide sulfurique, et à purifier le produit obtenu, par l'eau, les alcalis et une nouvelle distillation. Mais on a vu depuis long-temps que l'acide sulfurique n'était pas dénaturé par ce traitement, et l'on a cherché à en tirer un meilleur parti.

Cadet avait indiqué, par exemple, de rajouter sur l'acide qui restait dans la cornue après la première distillation, une quantité d'alcool égale à la première, et de recommencer. Mais l'expérience prouva bientôt que ce procédé devait être rejeté; une température trop haute, sur la fin de la première distillation, ayant altéré l'acide.

M. Boullay a conseillé une méthode plus judicieuse et généralement adoptée. Elle consiste à rajouter de l'alcool au mélange, à mesure que l'éther se forme, et ce procédé doit servir de base à tout ce qu'on essaie pour rendre la préparation de l'éther plus sûre et plus économique. On verra, quand nous discuterons plus loin la théorie de l'éthérification, comment cette méthode permet de convertir, avec le même acide, une quantité infinie d'alcool en éther. Le procédé perfectionné à ce point, n'ayant pas été mis en pratique en grand, à ma connaissance, je vais décrire les appareils en usage.

3195. La préparation de l'éther, très-simple en elle même, exige néanmoins quelques précautions que nous allons indiquer. On mêle parties égales d'acide sulfurique concentré et d'alcool rectifié à 36°. La chaleur qui se développe, au moment du mélange, serait assez forte pour déterminer la rupture des vases; on doit donc ajouter l'acide par petites portions, et agiter fortement le mélange à mesure. Quand la chaleur devient trop forte, on le laisse en repos, puis on recommence. Quand la majeure partie de l'acide est ajoutée, on s'arrête et on en réserve une portion pour réchauffer le mélange, au moment où l'on procédera à la

distillation. Il est, en effet, avantageux de laisser le mélange en repos du jour au lendemain.

L'appareil peut se composer d'une cornue munie d'une allonge et d'un matras tubulé à long col. La cornue est placée sur un bain de sable, et le ballon dans un baquet rempli d'eau qui se renouvelle constamment. Dans le ballon et par sa tubulure plonge un siphon destiné à extraire l'éther condensé, et à le porter dans des flacons disposés d'avance.

On ajoute la dernière portion d'acide dans le mélange, on verse le tout dans la cornue. La tubulure de la cornue porte un tube en S, dont la branche inférieure, terminée en pointe presque capillaire, plonge jusqu'aux deux tiers de la hauteur du liquide. On chauffe, jusqu'à ce qu'il se manifeste un léger frémissement; on retire le feu, et le bouillon s'établit peu à peu et sans tumulte. On remet alors quelques charbons allumés, et on maintient une ébullition régulière. Comme l'appareil est parfaitement clos, quand il se développe un peu plus de vapeurs que de coutume, la dilatation intérieure refoule le liquide condensé, et le fait sortir par le siphon, ce qui permet de fractionner les produits

Lorsqu'on a recueilli un litre de produit dans le récipient, on ajoute sans désemparer, par le tube en S, une quantité égale d'esprit de vin. Comme l'extrémité du tube est effilée, l'alcool s'écoule avec lenteur, et le mélange n'est pas sensiblement refroidi. L'ébullition et l'éthérification continuent, et la liqueur contenue dans la cornue renferme toujours les mêmes proportions d'acide et d'alcool.

Lorsqu'on a ajouté, de la sorte, une quantité d'esprit de vin égale à celle qui entrait dans le mélange primitif, on abandonne l'opération à elle-même, et on se contente de soutenir le feu pendant quelques heures. On l'arrête, quand on aperçoit d'abondantes vapeurs blanchâtres qui troublent la transparence des vases, les échauffent beaucoup, et ne peuvent se condenser. A cette époque, l'allonge se couvre de petites gouttelettes d'huile du vin pesante, qui coule en stries sur les parois sans se mêler au reste du produit. Son apparition indique qu'il est inutile de pousser plus loin; la chaleur du fourneau suffit pour former le peu d'éther qui reste à obtenir.

3196. On fractionne ordinairement en trois portions la totalité des produits ; la première, peu éthérée, ne contient en quelque sorte que de l'alcool qui se volatilise avant d'avoir subi la réaction de l'acide sulfurique; la deuxième, la plus considérable et la plus pure, est celle qu'on rectifie immédiatement. On y ajoute un sixième de son poids de sous-carbonate de potasse, qui s'empare de l'eau, ou de l'acide sulfureux, et qui décompose l'huile du vin pesante que l'éther peut contenir. On agite le mélange; lorsque l'éther a acquis une odeur suave et pure, on le rectifie dans un appareil semblable au précédent, à cela près que la cornue n'a pas besoin d'être tubulée.

La rectification doit être faite au bain-marie, et conduite très-doucement. On recueille les deux tiers de la quantité mise en distillation, et l'on obtient ainsi un éther parfaitement pur.

Le résidu de la rectification réuni au troisième produit de la première opération, est mis en contact pendant plusieurs jours avec le carbonate de potasse qui a servi à la précédente purification ; on y ajoute un peu d'eau et du peroxide de manganèse en poudre fine, afin d'enlever l'acide sulfureux qui y existe en assez grande quantité. La réaction de cet acide sur l'oxide de manganèse produit un dégagement de chaleur si considérable, que le liquide entrerait en ébullition, si on n'avait soin d'ajouter le peroxide de manganèse par petites portions. On ajoute au mélange, quand il s'échauffe trop, une certaine quantité d'eau froide. Celle-ci favorise l'action plus tard, et sert d'ailleurs à dissoudre le sulfate et l'hyposulfate de manganèse formés. On plonge, au besoin, dans l'eau froide le flacon où s'opère cette réaction. Lorsque l'odeur de l'acide sulfureux est tout-à-fait dissipée, on sépare, à l'aide d'un entonnoir, la couche d'éther. Elle renferme encore un peu d'huile de vin, qu'on en sépare par une rectification ménagée. Cet éther n'égale jamais le principal produit en pureté, et doit être réservé pour les arts.

3197. La marche qu'on vient de décrire est à peu près celle que l'on suit dans tous les ateliers où l'on s'occupe de la préparation de l'éther; mais les appareils peuvent être plus simples. En effet, rien n'empêche de faire usage d'un alambic en plomb, dont le chapiteau communique au moyen d'un

long tube, avec un serpentin ordinaire. Ce dernier porte l'éther dans un flacon à col étroit, qui sert de récipient. L'alambic est d'ailleurs muni d'un tube, qui sert à introduire de l'esprit de vin, pour remplacer celui qui s'est converti en éther. La première distillation se fait à feu nu.

Quand il s'agit de rectifier l'éther, on emploie encore un alambic, et rien n'empêche de substituer la chaux vive ou éteinte au carbonate de potasse. Les résultats en sont les mêmes, et son emploi est plus économique.

On obtient facilement trente à quarante litres d'éther par jour, dans un alambic convenablement dirigé. La substitution des alambics aux appareils de verre, a fait beaucoup baisser le prix de l'éther. Il est probable qu'il baissera encore, si l'on tire parti des indications de la théorie.

3198. *Théorie de l'éthérification.* On voit que l'éther prend naissance, par la distillation d'un mélange d'alcool et d'acide sulfurique concentré. Des dispositions convenables permettent de convertir l'alcool en éther et en eau, sans que l'acide sulfurique soit en rien altéré, une fois l'opération terminée. Si l'on prend, par exemple :

Deux volumes de vapeur d'alcool, on obtient
Un volume de vapeur d'éther,
Un volume de vapeur d'eau.

Il est donc peu de phénomènes chimiques aussi simples en eux-mêmes que la production de l'éther; mais il en est peu d'aussi compliqués par les accessoires. On concevra qu'il ait fallu de longues études et bien d'inutiles essais, pour dégager de ces accidens extérieurs, le fait principal sur lequel la formation de l'éther repose, quand nous aurons rappelé les faits accidentels qui se présentent dans l'action réciproque de l'acide sulfurique et de l'alcool. Quoiqu'ils exigent de longs développemens, qui vont trouver leur place à la suite de cet article, je puis dès à présent en donner l'idée sommaire, indispensable à l'intelligence de la théorie de l'éthérification.

Quand on met en contact de l'acide sulfurique et de l'alcool, il se forme du bisulfate d'hydrogène bicarboné, avec une partie de l'acide sulfurique. Quand on chauffe ce mélange, la quantité de bisulfate augmente. Quand on

chauffe davantage, le bisulfate se détruit peu à peu, et il se dégage de l'éther et de l'eau.

A mesure que l'éther se dégage, le point d'ébullition de la liqueur s'élève et à une certaine époque, on voit arriver simultanément de l'huile du vin pesante, et de l'acide sulfureux.

Passé ce terme, la réaction prendrait un caractère étranger, pour ainsi dire, à la nature de l'alcool, il se formerait de l'eau, de l'acide carbonique, du gaz sulfureux, du soufre et une matière carbonacée, par suite de la destruction réciproque de l'alcool et de l'acide sulfurique.

Tel est l'ensemble de faits sur lequel on a cherché à jeter quelque lumière, en le rattachant aux théories, par lesquelles on explique l'action générale des acides sur l'alcool.

On pourrait trancher la difficulté d'un mot, comme on l'a récemment proposé, en disant que l'alcool, sous l'influence de l'acide sulfurique se défait en eau et éther, qui se dégagent tous les deux; mais on trouvera quelque utilité à examiner les opinions qui ont précédé celle-ci, quand même on devrait lui accorder la préférence. Elles ont plus ou moins cherché à expliquer la formation ou le rôle des autres produits, parmi lesquels il en est qui me semblent essentiels:

3199. Il serait inutile de remonter plus haut que Fourcroy et Vauquelin; et même, à l'époque où ces deux chimistes se sont occupés de cette question, ils manquaient des élémens nécessaires pour la juger, c'est-à-dire de données analytiques précises sur l'éther et l'alcool. Voici les bases de leur théorie.

Dès qu'il se forme de l'éther, il se produit en même temps de l'eau, et tant que ce phénomène dure, l'acide sulfurique ne subit aucune altération. Dès que l'acide sulfureux paraît, l'éther diminue ou cesse de se former. On obtient de l'huile de vin pesante, de l'eau et du vinaigre. Enfin, quand l'huile du vin disparaît, on obtient de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique.

Ces observations conduisaient les auteurs à admettre que pendant toute la durée de l'opération, il se forme de l'eau aux dépens des élémens de l'alcool. Ils pensaient,

néanmoins, que le dépôt de carbone et la formation de l'acide carbonique étaient des phénomènes essentiels, en s'appuyant sur des analyses de l'alcool et de l'éther évidemment inexactes.

Ce qui doit rester à Fourcroy et Vauquelin de leur travail sur l'éther, c'est d'avoir signalé les premiers la distillation simultanée de l'eau et de l'éther, et d'avoir fixé sur ce fait l'attention des chimistes.

Peu de temps après, M. Dabit vint combattre la théorie de Fourcroy et Vauquelin. Ce chimiste regardait l'éther comme de l'alcool déshydrogéné, ce qui n'est pas exact. Mais, comme il arrive souvent dans les sciences expérimentales, cette vue fausse le conduisit à une découverte curieuse. Sa théorie exigeait que l'acide sulfurique pût éprouver une désoxidation partielle, moindre que celle qui est nécessaire pour le convertir en acide sulfureux, puisque l'éther se forme bien avant l'apparition de ce gaz Cette circonstance sembla, plus tard, se vérifier entre ses mains, par la découverte de l'acide sulfovinique, qu'il avait prévu, annoncé et qu'il obtint par une suite d'expériences dirigées dans le sens qu'indiquait sa théorie.

Cette découverte n'eut aucune suite immédiate. Quelques années après, les expériences de M. Dabit sur ce nouvel acide étaient tombées dans l'oubli; les analyses de M. Th. de Saussure avaient fait connaître la composition de l'alcool et celle de l'éther; une discussion savante de leurs résultats avait conduit M. Gay-Lussac à établir d'une manière précise la nature de ces deux corps, d'où résultait une théorie si simple de l'éthérification, qu'on n'en a pas cherché d'autre pendant long-temps.

Les observations de M. Gay-Lussac prouvaient, en effet, que l'alcool et l'éther ne diffèrent entre eux que par la quantité d'eau. Or, on voyait d'une autre part, que l'éther prend naissance sous l'influence d'un acide éminemment avide d'eau, ce qui portait naturellement à admettre que l'alcool perdait la moitié de son eau pour se convertir en éther et que l'acide sulfurique s'emparait de cette eau. Les autres produits étaient considérés comme accidentels.

Quand on vit, par les expériences de M. Boullay, que les acides phosphorique et arsénique jouissent aussi de la propriété d'éthérifier l'alcool; lorsque plus tard, M. Des-

fosses eut prouvé que l'acide fluoborique la partage, on trouva dans ces nouveaux faits une puissante confirmation de la théorie en vigueur, ces acides jouissant tous au plus haut degré de la propriété de se combiner à l'eau et de la retenir avec force.

3200. On perdait de vue, non seulement les observations de Dabit, mais aussi le fait essentiel de la distillation simultanée de l'éther et de l'eau pendant l'opération. Comment concevoir que l'eau soit séparée en vertu de son affinité pour l'acide, si elle s'échappe et se volatilise en même temps que l'éther?

Les expériences de Sertuerner, Vogel, Hennell ayant mis hors de doute l'existence de l'acide sulfovinique, on a cherché quels pouvaient être ses rapports avec l'éther. Il est difficile de formuler les explications proposées à ce sujet, car on a plutôt essayé d'établir que ces deux corps ont une certaine liaison, qu'à donner au moyen du premier, une théorie complète de toutes les phases de l'éthérification. C'eût été chose difficile, car on connaissait trop peu l'acide sulfovinique en lui-même, pour entrer dans des détails précis, qui auraient exigé une notion claire de sa nature et de ses propriétés.

Ceux qui considèrent l'éther comme une base, et l'acide sulfovinique comme un bisulfate d'éther, pouvaient dire que ce bisulfate se forme à froid, mieux encore à une température modérément élevée, et qu'il se détruit à une température plus haute, en abandonnant son éther et reproduisant l'acide sulfurique libre qui l'avait produit:

Ceux qui regardent l'éther comme un hydrate, et qui reportent le rôle de base sur l'hydrogène bicarboné, pouvaient dire, de même, que ce bisulfate se forme à froid, mieux à chaud, et qu'il se détruit par une température plus haute. Ils faisaient remarquer que ce bisulfate, mêlé d'eau et chauffé, reproduisait de l'acide sulfurique et de l'alcool, ce qui montrait assez, qu'en se séparant de l'acide, l'hydrogène bicarboné tendait à s'emparer de l'eau. Il ne devait donc pas sembler trop étrange, qu'en présence de l'acide sulfurique ou même d'un excès de bisulfate, l'hydrogène carboné mis en liberté ne pût absorber que la quantité d'eau nécessaire pour former de l'éther.

Il me semble qu'on peut résumer ainsi les deux théories qui ont été proposées.

L'acide sulfurique tend à s'emparer de l'eau de l'alcool; quand il n'en prend que la moitié, il le convertit en éther; quand il la prend toute, en hydrogène bicarboné. La formation du bisulfate d'hydrogène carboné, celle du sulfate neutre d'hydrogène carboné, sont des accidens indépendans de la production de l'éther.

Ou bien, au contraire, l'acide sulfurique forme en se mêlant à l'alcool de l'acide sulfovinique, dont la première impression de la chaleur augmente la quantité. La destruction de cet acide donne lieu, plus tard, à la production de l'éther, qui se dégage, à mesure que l'acide sulfovinique disparaît.

3201. Tel était à peu près l'état de la question, quand M. Liebig s'est livré à quelques expériences dans le but de l'éclaircir. Nous allons en résumer ici les résultats.

Quand on soumet à la distillation un mélange à parties égales d'alcool à 85 centièmes et d'acide sulfurique concentré, l'ébullition commence à 120°, et l'on obtient de l'alcool. Bientôt, la chaleur s'élève à 127°, et l'on obtient de l'alcool mêlé d'éther. A partir de ce point, jusqu'à 140°, il passe de l'éther et de l'eau; ce dernier phénomène se prolonge jusqu'à 160°, époque à laquelle la liqueur noircit. Vers 167°, on commence à apercevoir l'acide sulfureux; de 170° à 180°, il se dégage encore de l'éther, mais avec beaucoup d'acide sulfureux, de l'huile du vin pesante et de l'hydrogène carboné.

M. Liebig admet, d'après ce qui précède, que l'acide sulfovinique se forme et se maintient jusqu'à 127°, et qu'à partir de ce point et surtout vers 140°, il se décompose en acide sulfurique, eau et éther.

Pour déterminer plus exactement la nature des produits réagissans ou formés, il a cherché les points d'ébullition des divers hydrates d'acide sulfurique, qui pouvaient prendre naissance dans les conditions de l'opération. Voici ceux qu'il admet :

		Points d'ébullition.
$SO^3 + H^2O$	—	316°.
$SO^3 + H\ O^3$	—	163 à 170°.
$SO^3 + H^8O^4$	—	136 à 140°.
$SO^3 + H^{10}O^5$	—	118 à 123°.

D'après cela, on voit que l'acide $S O^3 + H^8 O^4$ est le seul qui puisse demeurer permanent dans le mélange qui produit l'éther, pendant son ébullition. Un acide plus faible perdrait de l'eau ; un acide plus fort charbonnerait l'alcool.

M. Liebig applique ses idées au mélange qui résulterait de 147 parties d'acide sulfurique et 110 d'alcool à 85 centièmes, mélange qui représente

3 at. d'acide	—	$3 S O^3, H^2 O$.
2 at. alcool	—	$2 (C^8 H^{12} O^2 + H^2 O)$.

Par la chaleur, le mélange s'altère de telle façon que les deux tiers de l'acide se convertissent en acide sulfovinique, et l'on a bientôt :

1 at. acide sulfovinique	—	$2 S O^3 + C^8 H^{12} O^2$.
1 at. acide sulfurique étendu	—	$S O^3 + H^8 O^4$.
1 at. alcool à 85 centièmes	—	$C^8 H^{12} O^2 + H^2 O$.

Quand ce mélange est parvenu à 140°, il s'en dégage à la fois de l'éther et de l'eau, par la destruction de l'acide sulfovinique. En même temps, l'alcool libre reproduit de nouvel acide sulfovinique, qui se décompose à son tour.

On pourrait objecter contre cette explication, qu'en général, l'éther naissant s'empare de l'eau, pour former de l'alcool, et qu'ici l'on admet le dégagement simultané de l'éther et de l'eau. M. Liebig observe que cette simultanéité n'est qu'apparente, l'éther provenant de l'acide sulfovinique, et l'eau de l'acide affaibli. Cette remarque lève la difficulté d'une manière satisfaisante.

On conçoit donc que si l'on fait arriver continuellement de l'alcool à 85 centièmes, le phénomène pourra continuer sans interruption. Si, au contraire, on cesse d'en ajouter, le point d'ébullition s'élevera sans cesse, et bientôt une réaction destructive se manifestera entre l'acide sulfurique et le reste de l'alcool.

La présence d'un léger excès d'eau retarderait l'apparition de l'éther, sans l'empêcher. Les acides $S O^3, H^6 O^3$ et $S O^3, H^8 O^4$, quoique incapables de produire à froid de l'acide sulfovinique par leur mélange avec l'alcool, en

forment tout autant que l'acide concentré, quand on porte le mélange à l'ébullition.

Ainsi, dans un mélange d'alcool, d'acide et d'eau, il se formera de l'éther, quand, par le progrès de la distillation, l'excès d'eau ou d'alcool s'étant dégagé, on sera parvenu à la température de 130°. On n'a donc qu'un seul obstacle à redouter dans l'éthérification, c'est un excès d'acide sulfurique.

3202. M. Mitscherlich est arrivé de son côté, à des résultats analogues, mais qu'il explique tout autrement.

Si l'on mêle 100 p. d'acide sulfurique, 20 d'eau et 50 d'alcool absolu, et qu'on chauffe jusqu'à ce que le point d'ébullition soit parvenu à 140°, il suffit de faire arriver un courant continu d'alcool dans le vase, pour obtenir un courant continu d'éther mêlé d'eau pure et d'un peu d'alcool. Le produit renferme

65 éther,
18 alcool,
17 eau.

En opérant sur de l'alcool à 82 centièmes, on peut en obtenir 56 pour cent d'éther; ce qui représente 68 pour cent de l'alcool supposé pur. Il échappe donc toujours un peu d'alcool à la réaction; car l'alcool pur devait donner 81 d'éther et 19 d'eau pour 100.

Ainsi, quand on fait passer un courant d'alcool absolu, au travers d'un mélange d'acide sulfurique et d'eau bouillant à 140°, l'alcool disparaît et se trouve remplacé par des quantités proportionnelles d'éther et d'eau, sans autre produit.

Ce fait principal établi, M. Mitscherlich l'explique en supposant que la conversion de l'alcool en éther et en eau s'effectue par une influence propre à l'acide sulfurique. Comme l'acide demeure intact, il suppose qu'il agit par simple *contact* à la manière de l'or sur le peroxide d'hydrogène. Il rapporte à cette action par contact, beaucoup d'autres phénomènes de chimie organique, dont nous aurons plus tard à nous occuper.

Il pense que la formation de l'hydrogène bicarboné est

elle-même due à une action par contact, qui s'effectue seulement au dessus de 200°, et qui convertit l'alcool en eau qui se dégage et en hydrogène bicarboné.

Cette théorie offre un avantage précieux, en ce qu'elle tend à réunir en un seul groupe, beaucoup de phénomènes épars et inexpliqués. Mais, il est clair qu'elle ne les explique pas, et qu'elle offre seulement une définition commode, qui permet de s'en débarrasser provisoirement. Les réactions de contact sont incontestables, et l'eau oxigénée nous en offre des exemples clairs et rigoureux; mais avant de ranger la formation de l'éther dans cette série, il faudrait mieux connaître les propriétés de l'acide sulfovinique.

En résumé, la théorie de M. Liebig explique les faits, sans obliger à recourir à ce nouveau mode d'action, et sous ce rapport elle sera peut-être préférée; mais la théorie de M. Mitscherlich, par sa simplicité, ne se fera pas moins de partisans. Avant de choisir, nous attendrons de nouvelles expériences, qui devront être exécutées sur l'acide sulfovinique pur, si l'on veut arriver à une solution certaine.

Quoi qu'il en soit de la théorie, il est un fait évident, c'est que l'acide sulfurique étendu, bouillant à 140°, peut changer en éther une quantité infinie d'alcool. Ce fait sera sans doute mis à profit dans la préparation de l'éther en grand, et viendra compléter la révolution commencée par M. Boullay, dans le procédé de fabrication de ce produit.

COMBINAISONS DES ACIDES AVEC L'HYDROGÈNE BICARBONÉ.

3403. En considérant, comme nous l'avons fait jusqu'ici, l'hydrogène bicarboné, comme servant de base à l'alcool ou à l'éther, nous sommes conduits à l'envisager de la même manière dans les composés qu'il forme avec les acides. En général, ce gaz produit des combinaisons analogues à celles auxquelles l'ammoniaque donne naissance, chaque volume d'ammoniaque étant remplacé par un pareil volume d'hydrogène bicarboné.

Les combinaisons connues de l'hydrogène bicarboné sont de trois ou quatre espèces différentes.

1° Les éthers ou composés neutres, résultant de l'union

de l'hydrogène bicarboné avec les hydracides; ils sont tous anhydres.

2° Les éthers ou composés neutres, provenant de la combinaison de ce gaz avec les oxacides; ils renferment tous deux atomes d'eau.

3° Les composés acides formés par divers acides oxigénés. Ce sont des bisels d'hydrogène bicarboné, renfermant de l'eau.

4° Les composés acides, provenant de l'action des acides anhydres sur l'alcool ou l'éther. Il est possible que dans ceux-ci l'hydrogène bicarboné ait subi une altération, ainsi que l'acide et que les produits formés appartiennent à la classe des amides.

5204. *Composés neutres*. En général, les composés neutres sont liquides, plus ou moins volatils, peu ou point solubles dans l'eau et très-stables. Les acides qu'ils renferment y sont tellement masqués, qu'il faut détruire le composé, pour en faire reparaître les caractères, ce qui semble éloigner beaucoup les éthers de la classe des sels dans laquelle nous les avons placés. On a souvent reproduit cette objection, que nous avons été les premiers à signaler, sans nous laisser toutefois arrêter par elle. Il est certain que l'hydrogène bicarboné n'est point alcalin, et qu'il forme des sels qui échappent aux lois de Berthollet. L'hydrochlorate ne précipite pas les sels d'argent, l'oxalate est sans action sur les sels de chaux, le sulfate ne produit rien sur les sels de baryte.

Nous avons déjà remarqué ailleurs, que l'acide nitrique concentré n'agit pas sur l'étain; que l'acide sulfurique étendu le plus actif, est celui qui conduit le mieux l'électricité. On comprendra donc pourquoi M. Ampère attribue l'inefficacité de l'hydrogène carboné et de ses sels et leur résistance aux réactions chimiques, à la propriété non conductrice de l'électricité, qui est commune à tous ces corps. Sans remonter à la théorie électrique des phénomènes chimiques, qui pourrait être contestée, on ne peut nier du moins que toute action chimique ne soit accompagnée d'un mouvement électrique. Si ce mouvement est rapide, l'action chimique peut s'accomplir instantanément; si l'électricité trouve des obstacles dans sa transmission, le phénomène chimique peut devenir lent ou

même nul. Les éthers seraient dans ce dernier cas.

Nous avons déjà fait voir ailleurs que les sels d'hydrogène bicarboné peuvent être envisagés comme des sels d'une autre nature, en admettant l'existence d'un métal composé qui aurait pour formule $C^8 H^{10}$. L'éther serait un oxide de ce métal; l'alcool un hydrate de cet oxide. Ce métal formerait un chlorure et autres combinaisons analogues; son oxide produirait des sels en s'unissant aux acides oxigénés. Cette théorie, qui sera discutée avec soin à l'occasion des sels ammoniacaux, ne leverait pas la difficulté que nous venons de rappeler; elle exigerait également le secours de l'explication proposée par M. Ampère ou de quelque explication analogue.

En examinant avec attention les divers faits que présentent les combinaisons qui vont nous occuper, on voit que l'hydrogène bicarboné, dans ses rapports avec les acides, donne naissance à des composés, dans lesquels on retrouve toutes les formules appartenant aux combinaisons ammoniacales correspondantes; ce qui doit suffire pour rapprocher ces deux classes de corps.

Mais, en raison de quelque propriété particulière, l'hydrogène bicarboné s'unit lentement et difficilement aux acides; il faut le prendre dans l'état de condensation où il se trouve dans l'alcool pour le combiner avec les acides les plus énergiques. A cet état même, il résiste à l'action des acides faibles.

Une fois produits, les composés qu'on obtient résistent à l'action des réactifs qui tendent à s'emparer de l'acide ou de la base. Les décompositions sont lentes, imparfaites, exigent le concours de la chaleur et celui d'un long espace de temps, dans la plupart des cas.

Tous ces phénomènes indiquent dans l'hydrogène bicarboné, ainsi que dans les autres carbures d'hydrogène connus, une propriété d'où dépend la lenteur des mouvemens moléculaires que ces corps peuvent exécuter. Soit que cette lenteur tienne à leur faculté non conductrice pour l'électricité, soit qu'elle provienne de la forme même des molécules, elle mérite une étude attentive.

3205. *Composés acides*. Les composés acides fournis par l'hydrogène bicarboné, sont tous solubles, franchement acides et capables de s'unir instantanément aux bases les

plus faibles. Ils conduisent l'électricité, quand ils sont étendus d'eau.

Les sels doubles qu'ils forment obéissent aux lois de Berthollet, en ce qui concerne leur nouvelle base.

Mais l'hydrogène bicarboné contenu dans ces acides, et dans leurs sels doubles, résiste, comme à l'ordinaire, à l'action des agens qui pourraient le déplacer. Ce n'est qu'avec lenteur que leur influence s'exerce.

Ces composés acides ne se forment que par l'action des acides énergiques sur l'alcool ou l'éther. M. Faraday a obtenu, cependant, l'acide sulfovinique, en soumettant l'acide sulfurique à l'action du gaz hydrogène carboné; mais dans ces derniers temps, on a mis en doute cette production. Peut-être faut-il élever un peu la température.

COMBINAISONS DE L'HYDROGÈNE BICARBONÉ AVEC LES HYDRACIDES.

3206. On en connaît cinq, savoir : l'éther hydrochlorique, l'éther hydrobromique; l'éther hydriodique; l'éther hydrocyanique et l'éther bihydrosulfurique. Les quatre premiers sont des sels neutres; le dernier est un sel acide, du moins d'après sa composition. Comme il offre des propriétés particulières, en raison de cette circonstance, nous en ferons abstraction ici.

Les composés neutres sont tous volatils et très-stables. Ils renferment un volume d'acide et un volume de base, condensés en un seul. La chaleur les décompose, sépare l'acide et la base et donne quelquefois naissance à des produits particuliers, qui n'ont pas été étudiés.

Ils résistent à froid à l'action des acides les plus énergiques; à chaud, l'acide sulfurique leur fait éprouver une décomposition partielle. La potasse concentrée les attaque avec une extrême lenteur. Les bases anhydres et l'ammoniaque n'agissent pas sur eux.

On peut les former directement, en faisant agir les acides qu'ils renferment sur l'alcool.

ÉTHER HYDROCHLORIQUE.

Pott, *Dissertations chimiques*, t. 2, p. 249.
Rouelle, *Journ. des Savans*, 1659, p. 405.
Scheele, *Opusc.*, t. 2, p. 134.
Basse, *Crell. ann.*, 1801, t. 1, p. 361.
Thénard, *Mém. de la soc. d'Arcueil*, t. 1, p. 115, 140 et 337.
P. F. G. Boullay, *Ann. de chim.*, t. 63, p. 90.
Robiquet et Colin, *Ann. de chim. et phys.*, t. 1, p. 348.

3207. On désignait autrefois sous les noms d'esprit de sel vineux, d'esprit de sel dulcifié, d'éther marin, le produit qui se condense quand on distille de l'alcool, soit avec de l'acide hydrochlorique liquide ou gazeux, soit avec un chlorure métallique. On désignait quelquefois aussi du même nom le simple mélange d'alcool et d'acide hydrochlorique concentrés. Les alchimistes ayant cru reconnaître à ce produit, préparé dans de certaines conditions, la propriété de séparer le chlorure d'or des autres sels métalliques, attachaient une grande importance à sa préparation. Aussi trouve-t-on dans leurs ouvrages un grand nombre de procédés pour obtenir l'esprit de sel dulcifié, procédés qui tous peuvent être employés avec plus ou moins de succès pour obtenir l'éther hydrochlorique, bien que cet éther n'ait été connu dans son état de pureté que depuis un petit nombre d'années.

Paracelse obtenait une liqueur propre à préparer son or potable, en distillant et cohobant cinq fois, un mélange de parties égales d'acide hydrochlorique et d'alcool. Basile Valentin, dans son livre intitulé *Currus triomphalis antimonii*, faisait distiller parties égales de sublimé cor-

rosif et d'antimoine. En rectifiant le chlorure d'antimoine ainsi formé, avec de l'esprit de vin, il obtenait une liqueur qu'il employait comme médicament, et qui possédait, selon lui, une efficacité singulière.

On préparait aussi l'esprit de sel vineux, en faisant arriver de l'acide hydrochlorique en vapeurs dans de l'alcool ou bien en distillant un mélange de sel marin, d'acide sulfurique et d'alcool, ou bien en chauffant dans une cornue tubulée à une très-douce chaleur un mélange d'esprit de vin, d'acide sulfurique et de sel ammoniac, etc.

Ces divers procédés fournissent tous de l'éther hydrochlorique, et cependant on ne peut accorder aux anciens chimistes l'honneur de sa découverte; car, du temps de Macquer, on doutait encore de son existence. Ainsi, bien qu'un grand nombre de chimistes, parmi lesquels il faut citer Baumé, le marquis de Courtanvaux, Scheele, Basse, Rouelle et d'autres de cette époque, parlent de l'éther marin et donnent des procédés pour l'obtenir, on voit évidemment, en examinant leurs écrits, que tous ont obtenu des mélanges d'alcool et d'éther muriatique dans des proportions variables.

Gehlen est réellement le premier qui, en 1804, parvint à obtenir ce corps pur, reconnut son extrême volatilité et donna ses véritables caractères.

En 1807, M. Thénard, sans avoir connaissance des résultats de Gehlen, obtint aussi l'éther hydrochlorique dans un état de pureté parfait, l'étudia à l'état liquide et à l'état gazeux, et donna sur ce corps un travail complet.

M. Thénard indique le procédé suivant pour la préparation de l'éther hydrochlorique.

On met dans une cornue, parties égales en volume, d'acide hydrochlorique et d'alcool, le plus concentrés possible; on place cette cornue sur un fourneau et on la fait communiquer, au moyen d'un tube courbé à angle droit, avec un flacon à trois tubulures à moitié plein d'eau

à 20 ou 25°. Indépendamment du tube qui part de la cornue, ce flacon est muni d'un tube de sûreté et d'un autre tube qui va plonger dans une éprouvette longue et étroite entourée d'un mélange réfrigérant. Lorsque l'appareil est ainsi disposé, on chauffe peu à peu la cornue; les gaz passent dans le flacon tubulé où ils sont dépouillés d'acide hydrochlorique et d'alcool qui restent dissous dans l'eau; l'éther se condense dans l'éprouvette refroidie. 500 gr. de mélange peuvent fournir aisément 35 à 40 gr. d'éther.

Si au lieu d'obtenir l'éther hydrochlorique à l'état liquide, on veut l'obtenir à l'état de fluide élastique, on fait usage du même appareil, en remplaçant toutefois le tube droit qui amène l'éther dans l'éprouvette par un tube destiné à recueillir les gaz, et l'éprouvette elle-même par des cloches ou des flacons renversés remplis d'eau à une température de 20°. L'éther, qui est gazeux à cette température, vient se rendre dans ces vases.

Le procédé de M. Boullay fournit également beaucoup d'éther; il consiste à distiller à une très-douce chaleur, de l'alcool qu'on a préalablement saturé de gaz acide hydrochlorique. A peine a-t-on placé quelques charbons sous la cornue, que la liqueur entre en ébullition; on voit s'élever de différens points de la masse une foule de bulles éthérées qu'on dirige au moyen d'un tube dans un flacon renfermant de l'eau, puis dans un tube refroidi; elles s'y condensent sous la forme d'un liquide d'une extrême fluidité.

On peut encore employer le procédé de Basse, qui distillait un mélange de sel marin, d'acide sulfurique et d'alcool concentrés, et qui obtint, en grande abondance, avant Gehlen lui-même, un fluide éthéré très-volatil, qu'il prit pour de l'éther sulfurique.

3208. Préparé par l'un des procédés qui précèdent, l'éther hydrochlorique, lorsqu'il est pur, présente les propriétés

suivantes. A l'état liquide, il est parfaitement incolore, sans action sur la teinture de tournesol ou le sirop de violettes; d'une odeur forte et d'une saveur particulière, ayant quelque chose de sucré. Versé sur la main, il entre subitement en ébullition et produit un froid considérable; il bout à 11°, et possède par conséquent l'état gazeux au dessus de cette température.

Sa densité, d'après M. Thénard, est égale à 0,874 à 5°. Il ne se congèle pas à une température de 29° au dessous de zéro.

Sa vapeur, également incolore, est sans action sur la teinture de tournesol, et sur le nitrate d'argent. Sa pesanteur spécifique est égale à 2,219. L'eau en dissout son volume. Lorsqu'on l'enflamme, elle brûle avec une flamme verte sur les bords, et produit beaucoup d'acide hydrochlorique. Quand on verse de l'eau dans une éprouvette, dans laquelle on a brûlé de l'éther hydrochlorique, cette eau rougit fortement la teinture de tournesol et précipite abondamment le nitrate d'argent. Mêlé de trois ou quatre volumes de gaz oxigène, l'éther gazeux détone avec violence, sous l'influence d'une étincelle électrique, en donnant deux fois son volume d'acide carbonique. En l'analysant par l'oxide de cuivre, j'ai trouvé qu'il renferme 37 à 38 p. o/o de charbon.

L'éther hydrochlorique présente d'ailleurs une grande stabilité. L'eau ne le décompose qu'à la longue; la potasse caustique en morceaux ne l'altère pas; la dissolution de potasse ne produit sur lui qu'une décomposition très-lente. Il est formé de

8 at. carbone	306,10	ou bien	37,73
10 at. hydrogène	62,50		7,70
2 at. chlore	442,65		54,57
1 at. éther hydrochlorique	811,25		100,00

1 at. hyd. bicarboné	356,10	ou bien	43,89
1 at. acide hydrochlorique	455,15		56,11
1 at. éther hydrochlorique	811,25		100,00

C'est-à-dire d'un volume d'hydrogène bicarboné et d'un volume d'acide hydrochlorique condensés en un seul.

Quand on le fait passer au travers d'un tube de porcelaine chauffé au rouge, il se décompose en acide hydrochlorique et hydrogène bicarboné. Il se dépose en même temps, une certaine quantité de charbon et il se dégage par conséquent une quantité correspondante d'hydrogène; ce qui tient à la décomposition qu'éprouve l'hydrogène bicarboné lui-même, par l'effet d'une température élevée. Il paraît qu'en modérant la température, il se fait réellement de l'acide hydrochlorique et de l'hydrogène bi-carboné purs, sans dépôt de charbon.

ÉTHER HYDROBROMIQUE.

SÉRULLAS, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 34, p. 99.

3209. Pour préparer cet éther, on introduit dans une cornue tubulée 40 parties d'alcool concentré à 38° et une partie de phosphore; puis, par la tubulure on verse 7 à 8 parties de brôme. Chaque fois que le brôme vient au contact du phophore placé sous l'alcool, ils se combinent rapidement avec production de chaleur. Le bromure de phosphore décompose l'eau de l'alcool et donne de l'acide hydrobromique et de l'acide phosphoreux. On distille à une douce chaleur, en recevant le produit dans un petit ballon bien refroidi. La liqueur distillée étant étendue d'eau, l'éther hydrobromique s'en sépare et gagne le fond. Si la liqueur est acide, on ajoute à l'eau de lavage une petite quantité de potasse.

L'éther hydrobromique est incolore et transparent,

plus pesant que l'eau, d'une odeur forte et éthérée, d'une saveur piquante. Il est très-volatil, et très-soluble dans l'alcool, d'où il est précipité par l'eau. Il ne change pas de couleur, comme l'éther hydriodique, quand on le conserve sous l'eau. Il n'a pas été analysé, mais l'analogie permet de lui attribuer la composition suivante :

8 at. carbone	306,1	ou bien	22,72
10 at. hydrogène	62,5	—	4,64
2 at. brôme	978,3	—	72,64
1 at. éther hydrobromique	1346,9		100,00
1 at. hyd. bicarboné	356,1	ou bien	26,48
1 at. acide hydrobromique	990,8	—	73,52
1 at. éther hydrobromique	1346,9		100,00

ÉTHER HYDRIODIQUE.

Gay-Lussac, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 9, p. 89.
Sérullas, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 25, p. 323.

3210. Cet éther a été découvert par M. Gay-Lussac. On l'obtient, en distillant un mélange d'alcool et d'acide hydriodique liquide d'une densité de 1,7. En introduisant dans une cornue deux parties et demie de phosphure d'iode, versant dessus une partie d'alcool de 0,845 et distillant le tout à une douce chaleur, on forme également cet éther. On peut ajouter au mélange un peu d'iode quand le phosphore n'en est pas saturé. En versant une nouvelle portion d'alcool sur le résidu qui reste dans la cornue, on obtient par une seconde distillation une nouvelle quantité d'éther. Serullas mêle quatre parties d'iode avec dix parties d'alcool de 0,833, ajoute, peu à peu, deux parties et demie de phosphore, et soumet le tout à la distillation. Quand la majeure partie de l'alcool a distillé, on verse encore environ trois parties d'alcool dans

la cornue et on distille jusqu'à siccité. On mêle le produit de la distillation avec de l'eau, pour séparer l'éther de l'alcool, et on rectifie l'éther en le distillant sur du chlorure de calcium.

L'éther hydriodique est incolore et d'une odeur éthérée, pénétrante. A 22°,3, sa densité est de 1,926. Il bout à 64°,8. La densité de sa vapeur est de 5,475 d'après l'expérience, et de 5,409 par le calcul. Il n'est pas inflammable; versé goutte à goutte, sur des charbons ardens, il répand des vapeurs pourprées.

Sa vapeur dirigée à travers un tube de porcelaine rouge, laisse déposer du charbon et donne une masse onctueuse contenant de l'iode, qui se condense dans la partie froide du tube et dans le récipient. Ce produit fond au dessous de 100°, et ressemble à de la cire blanche. Il n'est pas inflammable et ne se dissout ni dans l'eau, ni dans les acides, ni dans les alcalis. Il possède une odeur éthérée. Jeté sur des charbons ardens, il répand des vapeurs d'iode très-abondantes et se volatilise difficilement.

L'éther hydriodique devient rouge sous l'influence de l'air, mais il ne brunit pas. Les alcalis le décolorent de suite, et le mercure même lui enlève l'iode libre qui le colore. Il est peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool. Le potassium s'y conserve sans subir d'altération. Les alcalis, l'acide nitrique et le chlore l'attaquent faiblement et ne le décomposent qu'avec lenteur; l'acide sulfurique concentré, au contraire, le décompose rapidement.

Il est probablement composé de la manière suivante :

8 at. carbone	306,10	ou bien	15,70
10 at. hydrogène	62,50	—	3,20
2 at. iode	1579,50	—	81,10
1 at. éther hydriodique	1948,10	—	100,00
1 at. hyd. bicarboné	356,10	ou bien	18,28
1 at. acide hydriodique	1592,00	—	81,72
1 at. éther hydriodique	1948,10	—	100,00

Il serait important de le soumettre à l'analyse, ainsi que la matière particulière, qui se forme par sa décomposition à la chaleur rouge.

ÉTHER HYDROCYANIQUE.

Pelouze, *Journ. de pharm.*, t. 20, p. 399.

3211. On le prépare en chauffant un mélange de parties égales de cyanure de potassium et de sulfovinate de baryte. On lave le produit distillé avec un peu d'eau, pour lui enlever l'alcool et l'acide hydrocyanique qu'il peut contenir. On l'agite ensuite avec du chlorure de calcium en poudre, qui s'empare de l'eau et du restant de l'alcool. On le maintient pendant quelque temps à une température de 60 à 70 degrés, et enfin on le distille sur du chlorure de calcium.

Dans cette réaction, l'eau contenue dans le sulfovinate de baryte, est décomposée. Son oxigène se porte sur le potassium du cyanure et son hydrogène sur le cyanogène. L'hydrogène bicarboné du sulfovinate se combine avec l'acide hydrocyanique produit, pour former l'éther hydrocyanique qui se dégage. Il reste dans la cornue du sulfate de potasse et du sulfate de baryte.

On se rend aisément compte de la théorie de cette préparation par l'équation suivante :

$$2\,SO^3, Ba\,O, C^8\,H^8, H^2\,O + K\,Az^2\,C^4 = K\,O, S\,O^3 + Ba\,O, SO^3 + C^{12}\,H^{10}\,Az^2.$$

L'éther hydrocyanique se présente sous la forme d'un liquide incolore, doué d'une odeur alliacée très-forte et très-désagréable. Sa densité est égale à 0,70. Il bout à 82°. Lorsqu'il est pur, il ne trouble pas la dissolution de nitrate d'argent; l'eau de potasse ne le décompose que

très-difficilement et seulement lorsqu'elle est très-concentrée.

Il est soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther sulfurique. L'eau en dissout aussi une certaine quantité qu'on peut en séparer au moyen du chlorure de calcium.

Il présente la composition suivante :

12 at. carbone	459,12	ou bien	64,34
10 at. hydrogène	62,50	—	8,95
2 at. azote	177,02	—	26,71
1 at. éther hydrocyanique.	698,64	—	100,00
1 at. hydrogène bicarboné	356,10	ou bien	51,17
1 at. acide hydrocyanique	342,04	—	48,83
1 at. éther hydrocyanique	698,04	—	100,00

L'éther hydrocyanique est vénéneux, mais l'action qu'il exerce sur l'économie animale, est infiniment moindre que celle exercée par l'acide hydrocyanique.

HYDROSULFATES D'HYDROGÈNE CARBONÉ.

ZEISE, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 35, p. 87.

3212. Lorsqu'on fait chauffer dans un appareil distillatoire du sulfovinate de baryte, de chaux ou de potasse avec une dissolution concentrée de protosulfure de barium (Ba S), il distille de l'eau et en même temps une liqueur éthérée, tandis que le sulfovinate se transforme en sulfate ; il ne se dégage presque pas d'acide hydrosulfurique libre pendant la distillation ; il n'en passe quelquefois ni à l'état de gaz, ni à l'état de dissolution dans l'eau ou dans la liqueur éthérée.

Si les proportions de sulfovinate et de sulfure étaient convenables, on pourrait arriver à une décomposition tellement complète, qu'il ne resterait plus dans la cornue que du sulfate de baryte.

La liqueur éthérée, ainsi obtenue, nage sur l'eau. Décantée, puis agitée avec de l'eau pure, pour lui enlever l'hydrogène sulfuré adhérent, et enfin débarrassée de l'eau au moyen du chlorure de calcium fondu, elle présente les propriétés suivantes. C'est un liquide incolore, d'une odeur excessivement pénétrante, qui rappelle à la fois celle de l'assa fœtida et celle de l'ail, d'une saveur sucrée. Il brûle facilement en donnant naissance à de l'acide sulfureux.

Ce corps, soumis à une distillation ménagée, se divise en deux substances qui diffèrent non seulement par leur degré de volatilité, mais aussi par d'autres caractères bien distincts. La partie la plus volatile a été peu étudiée et a reçu de M. Zeise le nom d'éther thialique. L'autre partie à laquelle ce chimiste a donné le nom de *mercaptan* et que je considère pour des raisons qui seront discutées tout à l'heure, comme un éther bihydrosulfurique ou bihydrosulfate d'hydrogène carboné, constitue un corps doué de propriétés fort remarquables et d'un type tout-à-fait nouveau.

Ce corps s'obtient également et même en plus grande quantité, lorsqu'on remplace dans l'opération précédente le protosulfure par le bisulfure de barium. ($Ba\,S^2$.)

Mais c'est dans la réaction de l'hydrosultate de sulfure de barium ($Ba\,S + H^2\,S$), qu'on l'obtient avec le plus de facilité, comme on pouvait s'y attendre. Il se produit pourtant aussi dans ce cas de l'éther thialique (ou du moins un corps qui s'en rapproche beaucoup), mais comparativement en petite quantité.

3213. Pour obtenir l'éther bihydrosulfurique dans un état parfait de pureté, il faut l'extraire au moyen de l'hydrogène sulfuré, du sel que M. Zeise désigne sous le nom de mercaptide de mercure.

Le bihydrosulfate d'hydrogène carboné ainsi préparé est un liquide limpide, qui ne se solidifie pas, même à

22°; il est sans couleur ; son odeur rappelle, comme celle des autres produits de cette espèce, celle de l'ail et de l'assa fœtida, mais elle est si pénétrante, qu'elle n'a presque pas de pareille, à cet égard. Sa saveur est à la fois sucrée et éthérée.

Sa densité est de 0,842 à 15 degrés. Son ébullition a lieu vers 62°. Il est peu soluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther sulfurique. Il est sans action sur la teinture de tournesol.

Sa dissolution, soit alcoolique, soit aqueuse, donne, avec l'acétate de plomb, un précipité abondant d'un jaune de citron; mais elle n'agit pas sur le nitrate de plomb.

Quand on met ce nouveau corps en contact avec le deutoxide de mercure, il se produit une réaction vive. Le deutoxide est attaqué avec violence; il se fait de l'eau et l'on obtient un] corps incolore, cristallin, d'une nature particulière. Le même corps se forme aussi avec le deutochlorure de mercure; il y a dans ce cas production d'acide hydrochlorique qui se dégage. Le deutochlorure d'or est aussi transformé en un corps analogue.

Le corps incolore, cristallin, qui résulte de l'action de l'éther bihydrosulfurique sur le deutoxide de mercure étant soumis à l'état sec à l'action de l'acide hydrosulfurique laisse du cinabre, et reproduit de l'éther bihydrosulfurique sans formation d'aucun autre corps.

M. Zeise a trouvé, pour la composition élémentaire de cette substance :

2 at. soufre.
8 at. carbone.
12 at. hydrogène.

Ainsi, la formule brute du mercaptan est

$$C^8 H^{12} S^2$$

La composition de ce corps peut être représentée rationnellement par l'une des quatre formules qui suivent :

$$H^2 + C^8 H^{10} S^2$$
$$H^2 + C^8 H^8 S + H^2 S$$
$$C^8 H^8 + 2 H^2 S$$
$$C^8 H^{10} S + H^2 S$$

Ce corps présente, en outre, une composition élémentaire tout-à-fait correspondante à celle de l'alcool, les deux atomes d'oxigène de l'alcool étant supposés remplacés par deux atomes de soufre.

Dans mon opinion, la manière la plus rationnelle de considérer ce composé, consiste à le regarder comme un véritable éther, c'est-à-dire à adopter la formule $C^8 H^8 + 2 H^2 S$. Ce corps rentre ainsi dans la classe des éthers formés par les hydracides avec cette différence pourtant, qu'il renferme deux atomes d'acide au lieu d'un.

M. Zeise écarte cette hypothèse, à cause de l'action que l'hydrogène sulfuré exerce sur le mercaptide de mercure, action qui semble indiquer, selon lui, que le métal dans ce corps n'est pas immédiatement combiné avec le soufre. J'avoue que je ne comprends pas la valeur de cette difficulté. On va voir en effet que la combinaison mercurielle renferme $Hg. S^2 C^8 H^{10}$ qui peut se transformer en $HgS + H^8 C^8, H^2 S$ qui représente un composé de sulfure de mercure et d'éther hydrosulfurique. Il est donc facile de concevoir que l'hydrogène sulfuré en s'unissant à cet éther et le convertissant en éther bihydrosulfurique, produit ainsi un corps volatil qui ne pouvant rester uni au sulfure de mercure se dégage et laisse celui-ci libre et pur.

3214. En considérant cette matière comme étant un bihydrosulfate d'hydrogène carboné, on est conduit à en-

visager les combinaisons métalliques qu'elle forme, et que M. Zeise appelle *mercaptides*, comme des éthers dans lesquels la moitié de l'acide se trouve remplacé par un sulfure métallique.

Le mercaptide de mercure fond à 86°. La masse solidifiée de nouveau, ressemble à du chlorate de potasse fondu. Elle est ordinairement inodore, mais elle émet une odeur particulière quand on la frotte. A la température de 125°, ce corps commence à se décomposer et à fournir du mercure. A 175° la décomposition est complète et donne, entre autres produits, une huile qui ressemble à l'éther thialique. Le mercaptide de mercure est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool. On peut le fondre dans une dissolution concentrée de potasse sans qu'il éprouve d'altération. A l'exception de l'acide nitrique, les acides sont à peu près sans action sur lui à la température ordinaire. Il a pour formule

$$Hg\,S + C^8\,H^8,\,H^2\,S.$$

Le mercaptide d'or est une masse amorphe, sans éclat, incolore. Avec l'eau, les alcalis et les acides, il se comporte comme le précédent. On peut le chauffer jusqu'à 220°, sans qu'il subisse d'altération visible.

Traité dans un appareil distillatoire, il donne un corps huileux et il reste dans la cornue de l'or sensiblement pur. Il a pour formule

$$Au^2\,S + H^8\,C^8,\,H^2\,S.$$

Le mercaptide de platine, soumis à la distillation sèche, se transforme en sulfure de platine. La décomposition se fait avec dégagement de lumière. Il a pour formule

$$Pt\,S + C^8\,H^8,\,H^2\,S.$$

Les mercaptides de potassium et de sodium conservent toujours une réaction alcaline. A l'état sec, ils supportent plus de 100° sans éprouver de changement; mais dissous

dans l'eau, ils s'altèrent facilement par l'action de la chaleur.

COMBINAISONS DE L'HYDROGÈNE BICARBONÉ AVEC LES OXACIDES.

Ces combinaisons sont bien plus nombreuses que celles qui résultent de l'union de l'hydrogène bicarboné avec les hydracides; aussi, leur histoire présente-t-elle de plus grandes difficultés.

En effet, il en est qui sont neutres; il en est d'autres qui sont acides et qui produisent des sels doubles très-bien caractérisés. Il existe enfin, des modifications isomériques de quelques unes de ces substances, ce qui vient accroître encore le nombre des êtres distincts et définis que ce groupe renferme.

3215. *Acides*. Les produits acides s'obtiennent par le simple mélange de l'alcool avec les acides concentrés ou anhydres. Une légère élévation de température favorise leur formation. L'alcool anhydre convient mieux que l'alcool commercial pour les préparer. On ne connait, jusqu'ici, que l'acide sulfovinique et ses deux isomères, l'acide phosphovinique et l'acide oxalovinique.

Il est présumable que les mélanges d'alcool et de divers acides auxquels les anciens donnaient le nom d'acides vineux, doivent une partie au moins de leurs propriétés particulières à la formation de ces sortes de composés. C'est une des recherches les plus utiles à tenter que celle qui aurait pour objet la découverte des nouvelles combinaisons que je suppose dans ces acides vineux.

Les composés acides connus, saturent les bases, en formant des sels doubles. On les a donc considérés et nommés comme de véritables acides. Cette circonstance est, au reste, peu importante, une fois qu'on connaît bien la nature de ces corps, qui en général, sont des bisels d'hydrogène bicarboné.
d'eau.

On a déjà discuté ailleurs la question soulevée à leur sujet, et qui consiste à savoir s'il faut les regarder comme des sels d'hydrogène bicarboné, des sels d'éther, ou des sels d'alcool. J'adopte la première opinion. La dernière n'est pas soutenable.

Il est présumable, qu'au plus haut point de concentration, ces corps renfermeraient pour deux atomes d'acide, quatre volumes d'hydrogène bicarboné et deux volumes d'eau ; mais on ne les a pas encore soumis à l'analyse. Dans les sels les plus secs, on retrouve l'eau dans ce rapport, avec l'hydrogène bicarboné. Ces acides sont solubles dans l'eau, qui, à la longue, ou par l'effet de la chaleur, les décompose plus ou moins aisément. Elle s'empare de l'acide primitif, et, s'unissant à l'hydrogène carboné, elle reproduit de l'alcool.

Les acides, dont il est ici question, possèdent beaucoup de propriétés analogues à celles des acides organiques ordinaires, et l'on parviendra probablement quelque jour à dédoubler plusieurs des derniers de manière à les faire rentrer dans cette classe.

3216. *Éthers.* Il est plus difficile de former des sels neutres ; et toutefois, ceux-ci sont plus nombreux que les sels acides. En général, ils renferment par chaque atome d'acide, 4 volumes d'hydrogène bicarboné et deux volumes d'eau.

Ces sels neutres, connus sous le nom d'*éthers composés*, sont tous volatils sans décomposition. Chaque atome correspond à quatre volumes de vapeur, et quelquefois seulement à deux volumes.

En général, l'acide qui les forme est complétement masqué. De sorte que les réactions caractéristiques de ses sels ordinaires, ne se retrouvent plus.

Ils sont solubles dans l'alcool et l'éther sulfurique ; ils se dissolvent réciproquement ; mais ils sont peu ou point solubles dans l'eau. Ce liquide les décompose difficilement; mais il les décompose presque toujours d'une manière sen-

sible. Il s'empare de leur acide et se combine avec leur base, pour reproduire de l'alcool. La chaleur favorise cette réaction.

On n'a pas étudié l'action du chlore, du brôme ou de l'iode sur eux ; il en est de même de l'action des acides.

Celle des bases a été l'objet de quelques expériences suivies. En général, les bases anhydres sont sans action. Mais les bases hydratées et énergiques, comme la potasse ou la soude, s'emparent de l'acide et mettent en liberté l'hydrogène bicarboné qui s'hydrate, et repasse à l'état d'alcool.

L'ammoniaque, quand il agit, se comporte d'une manière tout à fait particulière, qui sera étudiée à fond à l'occasion de l'éther oxalique.

Tous ces éthers composés sont sans action sur le chlorure de calcium, au moins par un contact qui n'est pas trop prolongé. Il en résulte qu'on peut à l'aide de cette substance leur enlever l'eau ou l'alcool, quand ils en contiennent à l'état de mélange.

Les combinaisons neutres éthérées qui nous occupent peuvent s'obtenir de plusieurs manières, mais en général, on réussit en mettant l'alcool absolu en présence de l'acide naissant, tel qu'il se dégage de l'un de ses sels que l'on décompose par l'acide sulfurique. De sorte qu'un mélange d'un sel, d'alcool et d'acide sulfurique concentré est toujours propre à donner par la distillation ceux de ces éthers qui sont volatils.

Quand on saura préparer le sulfate neutre d'hydrogène carboné, il est probable qu'il fournira le moyen de produire beaucoup de composés de cette espèce par double décomposition ; il sera particulièrement utile, pour la préparation des éthers composés, qui ne seraient pas volatils.

Nous allons étudier successivement les diverses combinaisons neutres ou acides de cet ordre.

ACIDE SULFOVINIQUE.

Dabit, *Ann. de chim.*, t. 34, p. 289, et t. 43, p. 101.
Sertuerner, *Ann. de chim. et de physiq.*, t. 13, p. 67.
Vogel, *Journ. de pharmac.*, t. 6, p. 1.
Gay-Lussac, *Ann. de chim. et de physiq.*, t. 13, p. 76.
Hennel, *Philosoph. transact.*, 1826, p. 240, et 1828, p. 365; ou bien *Ann. de chim. et de physiq.*, t. 35, p. 154, et t. 42, p. 77.
Dumas et Boulay, *Ann. de chim. et de physiq.*, t. 36, p. 294.
Sérullas, *Ann. de chim. et de physiq.*, t. 39, p. 153, et t. 42, p. 222.
Vôhler et Liebig, *Ann. de chim. et de physiq.*, t. 47, p. 421.
Magnus, *Ann. de chim. et de physiq.*, t. 52, p. 151.
Marchant, *Ann. de Poggend.*, t. 32, p. 454.

3217. C'est un bisulfate d'hydrogène carboné. On l'extrait facilement du sulfovinate de baryte, en précipitant la base de ce sel, au moyen d'une dose convenable d'acide sulfurique faible; ou bien du sulfovinate de plomb en le décomposant par l'hydrogène sulfuré. L'acide sulfovinique, mis en liberté, reste dissous dans l'eau; on le concentre dans le vide, en ayant soin d'arrêter l'opération, dès qu'il apparaît de l'acide sulfurique, car l'acide sulfovinique se détruirait rapidement.

Ainsi préparé, il est incolore, très-aigre, syrupeux, d'une densité de 1,319. Une douce chaleur suffit pour le décomposer. L'action prolongée du vide le détruit et le convertit, dit-on, en acide sulfureux, acide sulfurique et sulfate d'hydrogène carboné.

Il se dissout dans l'eau en toutes proportions, et de même dans l'alcool. L'éther ne le dissout pas.

Il paraît que le chlore n'agit pas sur lui. L'acide nitri-

que le convertit rapidement en acide sulfurique, à l'aide d'une faible chaleur.

L'acide sulfovinique ne forme que des sels solubles, et, généralement, les sels qu'il produit cristallisent d'une manière nette et facile.

L'acide sulfovinique se forme, par le simple mélange de l'alcool et de l'acide sulfurique. Ainsi, l'eau de Rabel des pharmaciens renferme beaucoup d'acide sulfovinique. Mais tout l'acide sulfurique n'est pas converti en acide sulfovinique; une portion demeure toujours libre, comme le prouvent les expériences dont nous allons rendre compte.

Quand on étend l'acide sulfovinique d'eau et qu'on le fait bouillir, il se forme une grande quantité d'acide sulfurique libre et d'alcool qui se régénère.

Ainsi qu'on l'a déjà rapporté, la découverte des sulfovinates, et par suite celle de l'acide sulfovinique, est due à M. Dabit, qui fut conduit par sa théorie de l'éther, à rechercher dans les résidus de l'éthérification un acide moins oxigéné et capable de former des sels plus solubles que l'acide sulfurique. En traitant ces résidus par la craie ou le carbonate de baryte, il obtint, en effet, des sulfates insolubles, et en outre des sels solubles qu'on désigna plus tard sous le nom de sulfovinates.

Quelque temps après, M. Sertuerner alla plus loin, et décrivit trois variétés distinctes de ce nouvel acide. Ses résultats négligés par les chimistes, ont reçu une entière confirmation des expériences de M. Magnus.

La nature, long-temps incertaine, de l'acide sulfovinique, est à peu près fixée aujourd'hui; si les opinions varient, c'est au moins sur des interprétations très-restreintes des mêmes formules.

Après M. Dabit, qui le premier a fait connaître l'existence des sulfovinates, et M. Sertuerner, qui a signalé l'existence de trois variétés distinctes parmi ces sels, le travail

le plus important sur cet objet est celui de M. Hennell, qui a fait la première analyse rigoureuse du sulfovinate de potasse. Les autres analystes n'ont fait que confirmer le résultat de ses observations sur ce sel.

3218. Il résulte des expériences de M. Magnus, qu'on ne peut former l'acide sulfovinique à la température ordinaire, qu'en faisant agir l'acide sulfurique concentré sur l'alcool. On en obtient le plus possible en agissant sur l'alcool absolu.

L'éther, à froid, ne forme point d'acide sulfovinique. L'acide sulfurique concentré l'absorbe, mais le restitue intact, quand on l'étend d'eau. En chauffant le mélange, il s'en forme au contraire beaucoup, ainsi que MM. Magnus et Sérullas l'ont observé.

Pendant la formation de l'acide sulfovinique, l'acide sulfurique concentré se partage en deux parties; l'une absorbe de l'eau à l'autre, qui s'unit seule à l'alcool. Ces deux quantités sont égales, en sorte que la réaction s'exprime de l'une des deux manières suivantes :

$$4\,SO^3,H^2O + C^8H^8,H^4O^2 = S^2O^6,H^8O^4 + S^2O^6,C^8H^8,H^4O^2$$
$$4\,SO^3,H^2O + C^8H^8,H^4O^2 = S^2O^6,H^6O^3 + S^2O^6,C^8H^8,H^6O^3$$

c'est-à-dire que 4 atomes d'acide sulfurique concentré et 1 atome d'alcool forment 2 atomes d'acide sulfurique bihydraté ou sesquihydraté et 1 atome d'acide sulfovinique.

Il suit de là, qu'un excès d'alcool ne peut servir à rien dans cette réaction, et qu'un acide sulfurique, qui serait bihydraté ou même sesquihydraté, ne donnerait pas d'acide sulfovinique, à la température ordinaire. Résultats que l'expérience confirme, au moins pour l'acide bihydraté. On n'a aucune raison positive pour représenter l'acide sulfovinique par l'une ou l'autre des deux formules indiquées plus haut; mais l'action de l'acide sulfurique anhydre sur l'alcool, et la limite à laquelle elle s'arrête, me porteraient à pencher pour la première.

Les observations qui précèdent et les rapports que nous venons d'indiquer n'ont trait qu'au mélange d'alcool et d'acide sulfurique opéré sans chaleur et tel, par exemple, qu'il s'obtient en faisant évaporer l'alcool dans le vide et absorbant sa vapeur, au moyen de l'acide sulfurique concentré.

Quand on opère un mélange brusque, la chaleur développée change les résultats, à en juger du moins par les expériences de M. Hennell. En mêlant de l'acide sulfurique concentré avec son poids d'alcool, d'une densité de 0,82, il a vu que, par la chaleur développée, les trois cinquièmes environ de l'acide sulfurique se trouvaient convertis en acide sulfovinique. Si on chauffe ce mélange, la quantité d'acide sulfovinique diminue, à mesure que l'éther se dégage. En ajoutant de l'eau, pour remplacer l'éther qui s'évapore et prévenir la concentration de l'acide, on peut, en prolongeant l'ébullition, retrouver l'acide sulfurique tout entier et faire disparaître l'acide sulfovinique.

Bien plus, M. Hennell trouve que l'acide sulfurique concentré, mêlé de son poids d'eau et de quatre fois autant d'alcool, d'une densité de 0,82, peut donner de l'acide sulfovinique, non par l'effet du mélange, mais par une ébullition qu'on a prolongée, jusqu'à expulser une quantité de matière égale en poids à l'alcool employé.

SULFOVINATES.

3219. Comme on l'a déjà fait observer, tous les sulfovinates sont solubles dans l'eau, et beaucoup le sont dans l'alcool lui-même, ce qui permet de les séparer facilement des sulfates correspondans. Ils cristallisent généralement avec de belles formes ; mais quelquefois aussi en paillettes nacrées, d'un aspect gras.

Soumis à l'action de la chaleur, les sulfovinates alcalins

se décomposent à une température d'environ 200°. Il se dégage de l'eau, de l'acide sulfureux, quelques traces d'acide carbonique, et une huile que Sérullas regarde comme identique avec l'huile du vin pesante. Dans mon opinion, c'est une question qui réclame de nouvelles études. Il reste pour résidu des sulfates mêlés de charbon.

Quand on chauffe certains sulfovinates, tel est celui de potasse, avec de l'acide sulfurique concentré, en quantité précisément égale à celle qu'exige la saturation de la base minérale, on obtient, suivant M. Hennell, de véritable éther sulfurique. Si on ajoute au sulfovinate son poids d'eau, puis la quantité proportionnelle d'acide sulfurique, on obtient de l'alcool pur, par la distillation. M. Hennell regarde ces expériences comme propres à démontrer que l'acide sulfovinique joue un rôle essentiel dans l'éthérification. La première me paraît, en effet, digne de tout l'intérêt des chimistes.

Si l'on vient à chauffer un sulfovinate avec un excès de base alcaline hydratée, il se dégage encore de l'alcool, sans trace d'éther.

M. Sérullas s'est même assuré, qu'en faisant bouillir long-temps les sulfovinates avec de l'eau que l'on prend soin de renouveler, ils se convertissent en alcool qui se dégage, et en bisulfates ou bien en acide sulfurique et sulfates neutres.

Les sulfovinates contiennent des quantités d'eau qui varient. Celui de potasse en renferme deux atomes; tous les autres en contiennent six atomes. L'analyse du premier met hors de doute que les sulfovinates ne peuvent pas être considérés comme des sels à base d'alcool. On ne connaît pas de sulfovinate sec; mais il faut convenir qu'on a fait peu d'efforts pour en obtenir de tels.

Les sulfovinates se préparent, soit au moyen des résidus de la formation de l'éther sulfurique, soit au moyen d'un mélange d'alcool et d'acide sulfurique concentré, à

poids égaux; on porte ce mélange à l'ébullition et on laisse refroidir. L'une ou l'autre de ces liqueurs, saturée au moyen des carbonates de chaux, de baryte ou de plomb, fournit des sulfates insolubles qu'on sépare par le filtre, et des sulfovinates solubles que l'on concentre et qu'on fait cristalliser. Pendant l'évaporation, qui doit se faire à la vapeur ou au bain-marie, il faut ménager le feu, sans quoi une partie du sel se changerait en alcool, acide sulfurique et sulfate.

Quand on s'est procuré les sulfovinates que l'on vient de mentionner, il est très-facile d'en extraire l'acide sulfovinique ou de les faire servir à la préparation de nouveaux sulfovinates. En effet, il suffit de les décomposer par l'acide sulfurique ou par des sulfates: dans le premier cas, l'acide sulfovinique devient libre; dans le second, il se forme un sulfovinate soluble et un sulfate insoluble que l'on sépare.

3220. *Sulfovinate de potasse.* Il cristallise en écailles micacées et nacrées, comme l'acide borique. Il est gras au toucher, d'une saveur amère. Il est très-soluble dans l'eau et s'altère peu à l'air. Chauffé, il fond, fournit une vapeur qui s'enflamme et laisse du sulfate de potasse.

Le sulfovinate de potasse se compose de

1 at.	sulfate de potasse	52,9
1 at.	acide sulfurique	24,3
1 at.	hydrogène bicarb.	17,3
2 at.	eau	5,5
		100,0

Cette analyse est remarquable en ce qu'elle est la première qui ait donné une idée nette de la composition des sulfovinates. Elle est due à M. Hennell et a été répétée par M. Marchant. La quantité d'eau contenue dans ce sel prouve qu'on ne peut regarder les sulfovinates comme des sels d'alcool.

Sulfovinate de soude. Il fournit des cristaux parallélipipèdes qui s'effleurissent à l'air; quelquefois, il se prend en masses grenues, en choux-fleurs. Il est très-amer. Il se dissout dans le double de son poids d'eau froide et dans son poids d'eau bouillante.

Le sulfovinate de soude est formé de

1 at.	sulfate de soude	42,7
1 at.	acide sulfurique	24,0
1 at.	hydrogène bicarb.	17,1
6 at.	eau	16,2
		100,0

Sulfovinate de baryte. Il cristallise en belles tables carrées, qui ne s'altèrent point à l'air, mais qui perdent dans le vide 4,3 p. 100 d'eau. Ce sel est très-soluble dans l'eau. Il est insoluble dans l'alcool. Soumis à la distillation, il donne, outre de l'acide sulfureux et de l'eau empyreumatique, de l'huile de vin pesante.

On le prépare ordinairement en neutralisant les résidus d'éther au moyen du carbonate de baryte, et en mettant le liquide exprimé et filtré dans une étuve. Au bout de quelques jours, on obtient des cristaux très-brillans et doués de transparence. Ce sont des tables comprimées à quatre faces, inaltérables à l'air. Ces cristaux chauffés au chalumeau, noircissent en répandant une odeur d'éther et d'acide sulfureux. En continuant de chauffer, il reste un émail laiteux formé de sulfate de baryte.

Il est formé de

1 at.	sulfate de baryte	54,9
1 at.	acide sulfurique	18,9
1 at.	hydrogène carboné	13,4
6 at.	eau	12,8
		100,0

M. Magnus, ayant exposé ce sel à l'action d'une température de 62°,5, a vu qu'il perdait deux atomes d'eau,

comme dans le vide à froid. Dans les deux cas, le sel restant retient précisément l'eau nécessaire, pour former de l'alcool avec son hydrogène carboné. Si on l'expose trop long-temps à la température de 62°,5, il perd bientôt de la vapeur alcolique et devient acide, en même temps qu'il se sépare du sulfate de baryte. Quand on expose le sulfovinate de baryte à l'action du vide, à une température de 160°, il perd un cinquième de son poids, mais il devient gras, et sa constitution est altérée, comme par la distillation.

Sulfovinate de chaux. Après avoir saturé le résidu d'éther au moyen du carbonate de chaux délayé ou de la chaux éteinte, on exprime et on filtre la liqueur, que l'on fait évaporer ensuite au bain de sable jusqu'à consistance presque sirupeuse.

S'il s'était déposé un peu de gypse pendant l'évaporation, il faudrait filtrer de nouveau. On expose le liquide dans une capsule à l'air ou à l'étuve, et le sel cristallise au bout de quelques jours, en tables quadrilatères à angles biselés invariables à l'air. La dissolution cristallise avec lenteur, mais elle finit néanmoins par cristalliser tout entière, sauf un peu d'eau-mère qui est acide. On comprend par là que, lorsque le sel est évaporé en masse, il attire l'humidité.

Les cristaux ont une saveur légèrement sucrée, sont très-solubles dans l'eau et dans l'alcool. Portés dans le vide sec, ils perdent leur transparence avec de l'eau de cristallisation.

Projeté dans un creuset de platine rougi, ce sel brûle avec flamme, la masse noircit et il reste du sulfate de chaux.

Le sulfovinate de chaux renferme

1 at. sulfate de chaux	41,8
1 at. acide sulfurique	24,4
1 at. hydrogène bicarb.	17,3
6 at. eau	16,5
	100,0

D'après Sérullas, le sulfovinate de chaux, en se desséchant dans le vide, perdrait quatre atomes d'eau.

Si, après l'avoir desséché avec beaucoup de soin, on le chauffe doucement dans une cornue, il se boursoufle, devient noir, et il passe dans le récipient un liquide alcoolique, empyreumatique, accompagné d'une huile jaune qui tombe au fond de l'eau. Cette huile n'est autre chose que l'huile du vin pesante. Il passe enfin du gaz acide sulfureux, et il reste dans la cornue du sulfate de chaux mêlé d'un peu de charbon.

Sérullas considérait la distillation du sulfovinate de chaux, comme offrant le meilleur moyen pour se procurer l'huile du vin pesante.

3221. *Sulfovinate de fer.* L'acide sulfovinique dissout le fer métallique avec effervescence et dégagement d'hydrogène. La dissolution est incolore, d'une saveur douceâtre, et n'est pas précipitée par l'hydrochlorate de baryte. Par l'évaporation spontanée, on obtient des prismes à quatre faces d'une couleur jaune-blanchâtre. Ces cristaux s'effleurissent au contact de l'air et perdent en quelques jours toute leur transparence.

Quand on se sert des résidus d'éther pour former du sulfate de fer, en les employant à dissoudre des rognures de tôle, il doit se former beaucoup de sulfovinate de fer. Mais une ébullition prolongée le ferait sûrement disparaître en entier.

ulfovinate de plomb. On l'obtient, comme on l'a dit déjà, en saturant un mélange d'alcool et d'acide sulfurique, au moyen du carbonate de plomb. La liqueur filtrée doit être évaporée au bain de sable. Le liquide ne se décompose pas par une légère ébullition; mais en continuant de le faire bouillir, il se dépose un peu de sulfate de plomb. La liqueur, abandonnée au contact de l'air, se couvre d'une pellicule de carbonate de plomb.

Par l'évaporation lente, il reste une masse saline qui

attire tellement l'humidité de l'air, qu'elle tombe en quelques heures en déliquescence.

Le sel desséché exige à peine la moitié de son poids d'eau pour se dissoudre. Il est très-soluble dans l'alcool.

Il fournit à la distillation de l'huile de vin pesante, et il reste du sulfate de plomb mêlé d'un peu de charbon.

Telles sont les propriétés du produit obtenu par M. Vogel. Boullay et moi, nous avons eu dans ces circonstances, un sel acide cristallisé en aiguilles soyeuses.

L'examen des sulfovinates de plomb mérite donc d'être repris.

Sulfovinate de cuivre. On le prépare directement, en faisant dissoudre le carbonate de cuivre dans l'acide sulfovinique. La dissolution donne par l'évaporation des cristaux bleus, en larges tables, très-solubles dans l'eau et solubles dans l'alcool. Ce sel n'est pas précipité par l'hydrochlorate de baryte. Il passe à l'état de sulfate, quand on le chauffe à quelques degrés au dessus de la température de l'eau bouillante, ou bien même quand on le fait bouillir long-temps dans l'eau. Il est facile de l'obtenir au moyen du sulfovinate de baryte et du sulfate de cuivre. Ce sel contient probablement six atomes d'eau. Nous lui en avons attribué huit, parce que nous nous étions contentés de le dessécher, par expression, entre des doubles de papier joseph. Il faudrait donc l'analyser de nouveau, après l'avoir desséché par simple exposition à l'air.

ACIDE ÉTHIONIQUE.

SERTUERNER, *Ann. de chim. et de physiq.*, t. 13, p. 62.
MAGNUS, *Ann. de chim. et de physiq.*, t. 52, p. 155.

3222. En 1818, quand les expériences de M. Dabit étaient à peu près oubliées, M. Sertuerner décrivit, d'une façon peu claire, il en faut convenir, trois acides résultant de

l'action réciproque de l'acide sulfurique et de l'alcool. Il appelait proto-éthionique celui que nous appelons sulfovinique, et deuto-éthionique, trito-éthionique, deux autres acides dont l'existence parut tellement incertaine, qu'on y prit peu d'attention. Cependant M. Magnus a retrouvé dans ces derniers temps les acides de M. Sertuerner ou du moins quelque chose d'analogue.

Nous allons décrire ces nouveaux corps, en appelant le premier *acide éthionique*, et le second acide *iséthionique*. On verra, en effet, qu'ils sont isomériques non-seulement entre eux, mais aussi, selon moi, avec l'acide sulfovinique proprement dit. Ils n'en diffèrent que par de l'eau.

Ces deux nouveaux acides résultent de l'action de l'acide sulfurique anhydre sur l'alcool.

Si l'on fait passer de l'acide sulfurique anhydre dans de l'alcool absolu, il se dégage, lorsque la température est élevée, de l'acide sulfureux, et une odeur d'huile douce de vin. Mais en empêchant l'élévation de température, et conduisant lentement l'opération, tout l'acide sulfurique est absorbé par l'alcool, et il se forme un liquide oléagineux sans dégagement d'aucun gaz. Si l'on a employé trop peu d'alcool, il se forme des cristaux d'acide sulfurique anhydre, qui se conservent long-temps sous le liquide dont on vient de parler; ils se dissolvent lorsqu'on ajoute de l'alcool. Quand celui-ci a été mis d'abord en quantité suffisante, le liquide qui se produit se mêle à l'eau sans dégagement sensible de chaleur.

En saturant cette dissolution aqueuse par la baryte, on obtient un précipité considérable de sulfate de cette base, et en même temps un sel soluble de baryte, qui se décompose très-facilement, et qu'on ne peut évaporer que dans le vide.

Ce nouveau sel contient de l'acide sulfurique, mais ce n'est point du sulfovinate de baryte, car celui-ci est soluble dans l'alcool, cristallise, et donne, à une haute

température, de l'acide sulfureux et de l'huile douce. Le nouveau sel, au contraire, ne se dissout pas dans l'alcool, ne peut en aucune manière être amené à cristallisation, ne fournit pas d'huile douce lorsqu'on le porte à une haute température, mais seulement de l'acide sulfurique en grande quantité, et répand une odeur empyreumatique particulière.

Il renferme, d'après M. Magnus :

2 at. acide sulfurique	41,3
1 at. baryte	39,4
8 at. carbone	12,6
8 at. hydrogène	2,1
2 at. eau	4,6
	100,0

La formation du nouvel acide renfermé dans ce sel a lieu de telle manière, que sur quatre atomes d'acide sulfurique anhydre employés, il en est trois qui se changent en acide éthionique, et un qui s'hydrate, comme l'exprime la formule suivante :

Matières employées.	Acide éthionique.	Acide sulfurique hydraté.
$8\,SO^3$	$6\,SO^3$	$2\,SO^3$
$3\,H^8C^8, H^4O^2$	$3\,H^8C^8, H^2O$	H^6O^3

En faisant passer de l'acide sulfurique anhydre dans l'éther, on obtient un liquide jaune, analogue à celui que fournit l'alcool. Il se mêle avec l'éther en toutes proportions ; l'eau cependant en sépare cet éther en excès, et en même temps de l'huile de vin pesante, qui s'est produite par la réaction. Le liquide aqueux, traité par la baryte, fournit du sulfate et de l'éthionate de baryte.

La formation de l'huile de vin pesante et celle de l'acide éthionique dans cette circonstance, peuvent jeter un grand jour sur la théorie des éthers, si, comme je le pense, la première se représente par $S\,O^3, C^8\,H^8, H^2O$, et le second

par SO^3, $C^4 H^4$, $HO^{1/2}$, car l'un et l'autre résulteraient de l'union pure et simple de l'acide sulfurique avec l'éther. Il ne devrait donc pas se produire d'acide sulfurique hydraté, dans cette réaction.

L'éthionate de baryte se décompose avec une extrême facilité, en donnant du sulfate de baryte, surtout à chaud. La décomposition de l'acide éthionique libre, se fait encore plus facilement. L'un des produits les plus remarquables de cette décomposition est un acide isomérique avec l'acide éthionique.

ACIDE ISÉTHIONIQUE.

MAGNUS, *Ann. de chim. et de physiq.*, t. 52, p. 155.

3223. Ce nouvel acide entrevu par Sertuerner a été reconnu par M. Magnus dans les produits qui résultent de l'altération qu'éprouve l'éthionate de baryte par la chaleur.

En faisant bouillir une dissolution de ce sel, et le saturant ensuite de nouveau avec de la baryte, pour se débarrasser de l'acide sulfurique devenu libre, on obtient du sulfate de baryte en abondance, et un sel soluble de cette base qui contient de l'acide sulfurique. Celui-ci cristallise, et se distingue essentiellement, soit du sulfovinate de baryte, soit de l'éthionate, qui lui a donné naissance. Il se dissout difficilement dans l'alcool, et cependant plus facilement que l'éthionate, de sorte que si la décomposition de ce dernier n'a pas été complète, et que l'on ait un mélange des deux sels, on peut les séparer au moyen de l'alcool concentré, employé en grande quantité.

L'iséthionate de baryte cristallise facilement d'une dissolution alcolique, ou d'une dissolution aqueuse. Il peut, sans se décomposer et sans perdre d'eau, résister à une

température de 200°. Si l'on élève davantage la température, il se boursoufle en s'élevant d'une manière singulière, noircit, dégage un liquide qui n'a point été analysé, et exhale une odeur pénétrante, particulière.

Ce sel possède la propriété de détoner violemment, lorsqu'on le mêle avec du chlorate de potasse ou du salpêtre et qu'on chauffe le mélange. Une proportion assez forte de carbonate de soude n'empêche pas cet effet; aussi, n'a-t-il pas été possible de déterminer avec une exactitude parfaite la quantité d'acide sulfurique que contient ce sel. Le procédé qui réussit le mieux consiste à réduire en poudre bien fine un mélange de ce sel avec trois fois son poids de salpêtre et une quantité pareille de carbonate de soude, à le jeter par petites portions dans un creuset de platine chauffé d'avance, et à recouvrir promptement le creuset à chaque fois.

M. Magnus y a trouvé, par l'analyse :

Acide sulfurique	41,5
Baryte	39,6
Carbone	12,8
Hydrogène	2,0
Eau	4,8
	100,7

ce qui établit une parfaite identité de composition entre ce sel et le précédent.

3224. On voit d'après ce qui précède que l'étude des acides sulfovinique, éthionique, iséthionique est loin d'être achevée. Il serait donc téméraire d'avancer qu'on ne variera plus sur la manière d'envisager cette classe de corps. Dans l'état présent de l'expérience acquise sur leur compte, on peut néanmoins assurer, qu'en les regardant comme des bisels d'hydrogène bicarboné isomériques, on donne une idée précise de leur constitution. Mais, parmi

eux, il en est peut-être qui seront réunis plus tard à l'acide particulier obtenu par M. Mitscherlich, au moyen de la benzine et de l'acide sulfurique anhydre.

En tout cas, il importe de varier davantage les sels formés par ces acides et de les analyser avec soin. Il importe surtout d'étudier l'action de l'hydrogène bicarboné pur, sur l'acide sulfurique hydraté ou anhydre, et de constater s'il se forme de nouveaux acides ou l'un de ceux déjá décrits.

On verra dans l'article suivant que le sulfate neutre d'hydrogène bicarboné n'est pas connu. On est pourtant sur la voie pour l'obtenir, et il serait, sous ce rapport, d'un haut intérêt d'examiner avec soin la nature des huiles que l'on obtient, en distillant les sulfovinates.

ÉTHER SULFATIQUE.

C'est le *sulfate d'hydrogène carboné* de Sérullas, *l'huile de vin pesante* des anciens auteurs. J'emploierai de préférence cette dernière dénomination ; on en verra plus bas le motif.

HELLOT, *Mém. de l'acad. des sc.*, année 1739, p. 62.
DABIT, *Ann. de chim.*, t. 34, p. 303.
VOGEL, *Journ. de pharm.*, t. 6, p. 1.
HENNELL, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 35, p. 154.
SÉRULLAS, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 39, p. 153.
LIEBIG, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 47, p. 194.

3225. Il paraît que la matière dont il s'agit ici était déjà connue de Paracelse, qui la désignait sous le nom d'*huile douce de vitriol*. Plus tard, on lui a donné celui d'*huile douce de vin*, qui lui est resté jusqu'à présent.

Parmi les chimistes qui ont travaillé sur cette huile,

Hellot est celui qui s'en est occupé avec le plus de suite. Aussi, lui doit-on plusieurs observations importantes, qui ont passé pour neuves dans ces derniers temps.

Hellot a très-bien vu qu'en distillant l'alcool avec de l'acide sulfurique concentré, il se forme une matière oléagineuse, qui est plus pesante que l'eau, mais qui au contact d'une grande quantité d'eau, devient plus légère que ce liquide, au bout de quelque temps. Il paraîtrait même que Hellot n'a point ignoré la faculté cristallisable de cette huile plus légère, car il a obtenu dans ses essais une sorte de camphre qui rappelle le produit analogue observé de nouveau par MM. Hennell et Sérullas.

Quoi qu'il en soit, depuis le travail de Hellot jusqu'à ces derniers temps, l'huile du vin n'avait excité aucune attention, et malgré quelques recherches récentes et dirigées avec beaucoup de soin, cette matière est encore bien loin d'être connue.

Pour obtenir l'huile du vin pesante, Sérullas distille un mélange d'une partie d'alcool et deux parties et demie d'acide sulfurique concentré. Il se forme un peu d'éther, puis un liquide huileux jaune, accompagné d'une liqueur aqueuse et acide, tantôt plus lourde et tantôt plus légère que lui.

On décante ce liquide huileux; on le lave à l'eau froide; on le décante de nouveau et on le place sous la machine pneumatique à côté de deux capsules qui renferment l'une de l'acide sulfurique concentré et l'autre de la potasse en morceaux. L'acide sulfureux, l'eau, l'alcool, l'éther lui-même, s'il en renfermait, sont absorbés, peu à peu, et au bout d'un ou deux jours la matière est pure ou du moins autant qu'elle peut l'être, jusqu'à présent.

L'huile de vin présente des variations dans sa couleur, qui sont fort singulières. Au moment où elle se réunit dans les récipiens, elle est jaune; dans le vide, elle prend diverses nuances successives de vert et de bleu. Exposée

à l'air ensuite, elle y perd sa couleur. Quand on la remet dans le vide, ou qu'on la chauffe, elle la reprend.

Elle a une odeur aromatique pénétrante, une saveur fraîche, un peu amère ; elle est soluble dans l'alcool et l'éther, mais point dans l'eau. Sa densité est de 1,133. Sa composition est très-variable, comme on peut en juger, d'après les analyses suivantes :

	Hennel.	Sérullas.	Liebig.	Dumas.
Carbone	53,7	33,0	33,2	45,3
Hydrogène	8,3	5,5	5,4	7,9
Acide sulfuriq.	37,0	55,0	55,6	»
Eau	»	6,1	5,8	»
	98,0	99,6	100,0	

J'ajoute que ce produit ne m'a pas donné la même composition dans deux préparations consécutives ; de sorte qu'il est évident que ce n'est qu'un mélange.

Il est à présumer que cette huile renferme le véritable éther sulfurique (1) ou sulfatique, SO^3, $C^8 H^8$, $H^2 O$; mais mélangé avec un carbure d'hydrogène qui s'y trouve en dissolution et dont la proportion varie. C'est du moins là l'opinion que nous admettons ici. Le véritable éther sulfatique renfermerait :

1 at. acide sulfurique	501,16	51,6
8 at. carbone	306,08	31,5
10 at. hydrogène	62,50	6,8
1 at. oxigène	100,00	10,1
	969,74	100,0

Sérullas paraît en avoir beaucoup approché, mais par hasard, car en suivant sa méthode d'une façon scrupu-

(1) Ne pouvant me servir du terme *éther sulfurique*, qui serait le mot propre, pour désigner le sulfate d'hydrogène carboné correspondant aux autres éthers, j'ai pensé qu'une modification légère faite à ce nom, rendrait toute confusion impossible, et lui laisserait pourtant sa signification tout entière.

leuse, on n'obtient que des produits tout à fait variés.

L'huile du vin pesante nous offrira donc des propriétés mixtes, dépendant à la fois de la présence du carbure d'hydrogène et de celle de l'éther sulfatique qu'elle renferme.

Abandonnée sous l'eau, ou mise en ébullition avec de l'eau, elle se convertit, peu à peu, en acide sulfovinique et probablement alcool, en même temps qu'il se sépare plus ou moins de ce carbure d'hydrogène huileux, et plus léger que l'eau. Bien entendu que si on prolonge l'ébullition, il se forme seulement de l'acide sulfurique, de l'alcool et de l'huile légère, tout l'acide sulfovinique étant détruit.

Si on chauffe l'huile pesante avec des alcalis dissous, elle se convertit en sulfovinate, alcool probablement, et l'huile légère devenue libre se sépare.

Le potassium n'agit point à froid sur l'huile pesante; à chaud, il se forme du sulfure de potassium et du sulfate de potasse.

Si on pouvait obtenir l'éther sulfatique pur, il donnerait, sous l'influence de l'eau ou de la potasse, de l'alcool et de l'acide sulfovinique ou du sulfovinate de potasse, sans huile, comme cela a lieu avec le sulfate neutre de méthylène.

Sérullas regarde l'huile obtenue en distillant les sulfovinates, comme identique avec l'huile de vin pesante qu'on vient de décrire; mais on conçoit que cette opinion n'a plus d'importance, dès que le dernier de ces corps est lui-même si variable.

HUILE DE VIN LÉGÈRE.

3226. On vient de voir que l'huile du vin pesante, mise en contact avec l'eau ou avec les alcalis dissous, fournit une

huile légère, qui existait probablement, comme mélange, dans le produit. Quelle qu'en soit l'origine, cette huile légère est fort intéressante.

Elle est jaune comme l'huile d'olive, dont elle offre à peu près la consistance. Elle possède une odeur propre, qui se développe quand on la chauffe ou qu'on la frotte entre les doigts. Sa densité est égale à 0,917 ou 0,920. D'après Sérullas, elle bout à 280°, mais je crois que son point d'ébullition est variable. Elle se solidifie à 35° au dessous de 0. Elle ne conduit pas l'électricité, quand elle est sèche. Elle tache le papier, comme les huiles grasses.

D'après M. Hennell et M. Sérullas, elle renferme le carbone et l'hydrogène atome à atome, comme l'hydrogène bicarboné.

Quand on a traité l'huile pesante par l'eau, de manière à la priver de son éther sulfatique, et que celui-ci est entièrement converti en acide sulfovinique, on peut, en abandonnant l'huile légère et l'eau acide à elles mêmes, se procurer un nouveau produit. On met le tout dans une capsule que l'on dispose dans un endroit frais. En hiver, on voit, du jour au lendemain, de nombreux cristaux apparaître au milieu de l'huile. Ce sont des prismes croisés en tout sens. Au bout de quelques jours, on peut les enlever, et les égoutter sur du papier joseph.

Cette nouvelle substance est très-brillante; cristallisée en longs prismes transparens; elle est sans saveur, friable, craquant sous la dent. Chauffée, elle prend une odeur aromatique particulière, analogue à celle de l'huile douce du vin. Elle fond à 110°, et se volatilise à 260°. L'alcool, l'éther, la dissolvent, mais l'eau est sans action sur elle. Sa densité est égale à 0,980.

M. Hennell et M. Sérullas ont analysé ce produit singulier. Ils trouvent tous les deux, mais surtout ce dernier, qu'il est isomérique avec l'huile légère et par suite avec l'hydrogène bicarboné, avec le méthylène, avec l'hydro-

gène quadricarboné, avec la paraffine, avec l'huile de roses solide; car dans tous ces corps si divers, le carbone et l'hydrogène sont unis atome à atome.

Quel rapport y a-t-il, s'il y en a un, entre l'éther sulfatique et ces deux carbures d'hydrogène liquide ou solide; c'est ce que l'expériencc acquise jusqu'ici est bien loin de nous apprendre?

ACIDE PHOSPHOVINIQUE.

Lassaigne, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 13, p. 294.
Pelouze, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 52, p. 37.
Liebig, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 54, p. 31.

3227. Les anciennes expériences de M. Boullay père, ayant prouvé qu'il était possible de convertir l'alcool en éther au moyen de l'acide phosphorique, on fut conduit tout naturellement à rechercher s'il existait des phosphovinates. Les premiers essais de ce genre sont dus à M. Lassaigne. Mais c'est à M. Pelouze que l'on doit les expériences les plus décisives et les plus étendues sur cette classe de sels, dont il a fixé la véritable constitution.

On prépare l'acide phosphovinique, par un procédé analogue à celui qui fournit l'acide sulfovinique.

Après avoir fait dissoudre le phosphovinate de baryte dans l'eau, on y verse, peu à peu, de l'acide sulfurique étendu, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité. On filtre et on évapore la liqueur, d'abord à feu nu, puis dans le vide desséché par l'acide sulfurique. On obtient un liquide qui, amené à la consistance d'une huile épaisse, refuse de se concentrer davantage, mais qui toutefois ne se décompose pas à la température ordinaire dans le vide, comme le fait l'acide sulfovinique.

On peut également se procurer cet acide en décomposant le phosphovinate de plomb par l'hydrogène sulfuré.

C'est un corps d'une saveur mordicante et très-acide,

sans odeur, sans couleur, d'une consistance oléagineuse, rougissant fortement la couleur bleue du tournesol. Il est soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther; il peut résister parfaitement à une ébullition prolongée, lorsqu'il est dissous dans plusieurs fois son volume d'eau. Il se décompose, au contraire, à cette même température, lorsqu'il est à son maximum de concentration, et donne d'abord un mélange d'éther et d'alcool, puis du gaz hydrogène carboné, des traces d'huile douce de vin, et un résidu d'acide phosphorique mêlé de charbon.

Il n'a pas été obtenu en assez grande quantité à l'état solide pour être analysé. Il se forme toutefois des cristaux dans celui qui est très-concentré. Un froid de 22° n'en augmente pas la quantité.

L'acide phosphovinique coagule l'albumine. On n'a pas remarqué la plus légère différence dans l'acide phosphovinique et les phosphovinates préparés avec les acides phosphorique et paraphosphorique.

L'acide phosphovinique étendu d'eau et mis en contact à froid avec du zinc ou du fer, donne un dégagement abondant de gaz hydrogène, et forme un phosphovinate de protoxide de fer ou de zinc. Il dégage l'acide carbonique de tous les carbonates et forme avec leurs oxides des sels dont la plupart sont solubles.

L'acide sulfurique et l'eau de baryte ne troublent pas sa dissolution aqueuse.

Cet acide est un bisel, tout comme l'acide sulfovinique, c'est-à-dire qu'il est formé de $C^8\ H^8$, $P^2\ O^5$ et d'une quantité d'eau qui n'a pas été déterminée.

PHOSPHOVINATES. Les phosphovinates qu'on a eu l'occasion d'étudier sont des sels sesquibasiques. Ils possèdent des propriétés fort analogues à celles des sulfovinates. Les phosphovinates alcalins et terreux sont presque tous solubles dans l'eau. Il en est de même de la plupart des autres.

Ainsi, le chlorure de magnésie, le protochlorure et le perchlorure de fer, les chlorures de nickel, de platine, de cuivre, d'or, ne sont pas précipités de leur dissolution aqueuse par le phosphovinate de baryte. Ce sel forme au contraire des précipités plus ou moins abondans dans les sels d'étain au *minimum*, dans les sels mercuriels, dans ceux d'argent, de plomb et de chaux.

Tous les phosphovinates ainsi préparés par double décomposition, se dissolvent dans les acides affaiblis.

Ceux qui sont solubles, tels que ceux de potasse, de soude, d'ammoniaque et de magnésie, s'obtiennent très-facilement en décomposant par le phosphovinate de baryte les sulfates de ces diverses bases.

3228. *Phosphovinate de baryte.* Pour obtenir ce sel, qui sert de point de départ à la préparation de tous ces produits, on fait un mélange de 100 gr. d'alcool à 95° centésimaux et de 100 gr. d'acide phosphorique, dont la consistance doit être celle d'un sirop très-épais; on entretient ce mélange pendant quelques minutes, à une température de 60 à 80°. Au bout de vingt-quatre heures, on l'étend de sept à huit fois son volume d'eau, et on le neutralise par du carbonate de baryte réduit en poudre fine. On porte ensuite la liqueur à l'ébullition pour volatiliser l'excès d'alcool; on la laisse refroidir jusqu'à environ 70°, et on filtre. Par le refroidissement on voit cristalliser un très-beau sel blanc qui se dépose ordinairement sous forme de lames hexagonales. C'est le phosphovinate de baryte.

Ce sel, une fois obtenu, s'emploie facilement à la préparation des autres phosphovinates et à celle de l'acide phosphovinique.

Le phosphovinate de baryte est blanc, sans odeur, d'une saveur désagréable, salée et amère en même temps, comme celle de tous les sels barytiques solubles. Il s'effleurit à l'air; mais avec une extrême lenteur. Il est inso-

luble dans l'alcool et l'éther qui le précipitent immédiatement de sa dissolution aqueuse.

Sa solubilité dans l'eau est remarquable en ce qu'elle ne croît pas avec la température et qu'elle offre un *maximum* vers 40° et un autre vers 55. Au dessus aussi bien qu'au dessous de ces termes, sa dissolution saturée laisse précipiter du sel. Voici le tableau de cette solubilité :

100 parties d'eau en dissolvent à

0°	3,40 parties.
5°	3,30
20°	6,72
40°	9,36
50°	7,96
55°	8,89
60°	8,08
80	4,49
100	2,80

M. Pelouze, dont le travail nous sert de guide, a essayé de tracer la courbe de cette solubilité; les deux maxima qui s'y font voir semblent indiquer quelque erreur qui lui a échappé, dans la détermination de la solubilité, pour les points compris entre 40 et 55°.

Soumis à l'action de la chaleur, ce phosphovinate perd une partie de son eau de cristallisation, c'est-à-dire environ les 30 centièmes de son poids, et prend l'aspect brillant de la nacre de perles. Il ne commence à se décomposer que peu au dessous du rouge obscur, et donne alors de l'eau, des gaz hydrogènes carbonés, des traces à peine sensibles d'alcool et d'éther, et un résidu consistant en un mélange de phosphate neutre de baryte et de charbon très-divisé. Il ne se forme ni huile douce de vin ni hydrogène phosphoré.

Le phosphovinate de baryte cristallise sous différentes formes qui sont toutes dérivées d'un prisme très-court, à base rhomboïdale.

L'acide nitrique mis en contact à froid avec le phospho-

vinate de baryte, le rend opalin. Il y a formation d'acide phosphovinique et de nitrate de baryte, qu'on peut facilement isoler, au moyen de l'alcool, dans lequel il est insoluble.

Le phosphovinate de baryte, desséché et chauffé avec du carbonate de potasse, ne donne pas d'alcool, comme le fait le sulfovinate de la même base. Le mélange ne se détruit et ne commence à noircir qu'un peu avant le rouge obscur, sans que la présence du carbonate de potasse entre pour quelque chose dans le phénomène.

D'après les analyses de M. Pelouze et de M. Liebig, le phosphovinate de baryte est formé de

1 at.	phosphate neutre de baryte	2806,0	60,7
8 at.	carbone	306,0	6,6
10 at.	hydrogène	62,6	1,3
1 at.	oxigène	100,0	2,2
12 at.	eau	1350,0	29,2
		4624,5	100,0

Cette formule montre immédiatement, quelle est la quantité d'eau que le sel perd à la dessiccation, à 200°, par exemple. Elle est de 29,1 selon M. Liebig et de 30,5 d'après M. Pelouze. Le sel desséché renferme donc $P^2 O^5 + 2 Ba O + H^8 C^8 + H^2 O$. Les deux atomes d'eau qui restent ne s'en vont qu'au moment où le sel se décompose.

3229. M. Pelouze a donné les traits principaux de l'histoire des phosphovinates suivans.

Le phosphovinate de potasse cristallise avec beaucoup de peine et très-confusément. Il est très-déliquescent et fusible dans son eau de cristallisation. Il en est de même de celui de soude.

Celui de chaux est très-peu soluble et se précipite sous forme de petites lamelles extrêmement brillantes et micacées, lorsqu'on verse du phosphovinate de baryte dans du nitrate, ou de l'hydrochlorate de chaux. Il se dissout fa-

cilement dans l'eau acidulée par le vinaigre ou par l'acide phosphovinique.

Le phosphovinate de strontiane cristallise difficilement. Il est beaucoup moins soluble dans l'eau bouillante que dans l'eau tiède. Il contient de l'eau de cristallisation dont la quantité n'a pas été déterminée. L'alcool le précipite de sa dissolution aqueuse.

Le phosphovinate d'argent ressemble beaucoup, quant à son aspect et à son peu de solubilité, à celui de chaux, et s'obtient facilement par double décomposition avec le nitrate d'argent et le phosphovinate de baryte. Il contient de l'eau de cristallisation.

Celui de plomb est le plus insoluble de tous, et se précipite sans eau de cristallisation, mais avec les deux atomes d'eau que retient le phosphovinate de baryte desséché.

Tous ces sels réclament de nouvelles recherches.

ÉTHER HYPONITREUX.

NAVIER et GEOFFROY, *Mém. de l'acad. de Paris*, 1742.
BOGUES, *Journ. de phys.*, t. 1, p. 478.
WOULFE, *Journ. de phys.*, t. 25, p. 352.
PELLETIER, *Journ. de phys.*, t. 26, p. 457.
DEYEUX, *Ann. de chim.*, t. 22, p. 144.
PROUST, *Ann. de chim.*, t. 42, p. 232.
THÉNARD, *Mém. d'Arcueil*, t. 1, p. 75 et 359.
BOUILLON LAGRANGE, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 12, p. 109.
J. DUMAS et P. BOULLAY, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 37, p. 19.

3230. L'éther hyponitreux qu'on désigne aussi sous les noms d'éther nitrique et d'éther nitreux paraît avoir été obtenu pour la première fois par Paracelse. Il fut découvert

de nouveau par Kunkel, et il en est fait mention avec détail dans une lettre de ce chimiste, publiée en 1681. Mais cette découverte était totalement oubliée, lorsqu'en 1742, Navier, médecin à Châlons, attira l'attention des chimistes sur cette matière et donna un nouveau procédé pour sa préparation.

Depuis cette époque l'éther hyponitreux est devenu l'objet des investigations d'un grand nombre de chimistes, et parmi ceux qui ont contribué à perfectionner nos connaissances sur ce corps, il faut citer en première ligne M. Thénard, qui fit connaître le premier ses véritables propriétés. L'analyse de cet éther a été faite par M. P. Boullay et moi, à l'occasion de notre travail sur les éthers composés.

La difficulté, et l'on peut dire même, les dangers que présente la préparation de l'éther hyponitreux, ont donné naissance à un très-grand nombre de recettes et de procédés pour obtenir ce produit. Je me bornerai à décrire ici les principaux, en suivant autant que possible leur ordre chronologique.

Le procédé de Navier, qui est le plus anciennement connu, consiste à prendre une bouteille de Sèvres, en verre très-fort, à y verser 12 onces d'alcool concentré, puis à y ajouter à diverses reprises huit onces d'acide nitrique en agitant chaque fois le mélange et en tenant la bouteille plongée dans l'eau froide, ou mieux encore dans la glace. On bouche la bouteille avec un bouchon assujetti avec de la peau, et maintenu fortement à l'aide de ficelles. Le mélange est abandonné à lui-même dans un lieu écarté; car il arrive souvent qu'il fait explosion. Au bout de quatre à six jours, alors qu'on n'aperçoit plus aucun mouvement dans la liqueur, on perce le bouchon à l'aide d'un poinçon pour laisser dégager le gaz peu à peu. Quand le gaz est entièrement dissipé, on enlève le bouchon et l'on verse la liqueur dans un entonnoir qu'on tient fermé avec le doigt à sa partie inférieure;

l'éther forme à la surface du liquide une couche que l'on recueille.

Je n'insisterai pas sur les inconvéniens qu'offre ce procédé et sur le danger qu'il présente dans son exécution. Je l'ai cité comme procédé historique et non comme procédé usuel.

Le docteur Black a proposé de verser dans une fiole de verre une quantité convenable d'acide nitrique fumant, puis sur cet acide une couche d'eau, et sur ce dernier liquide de l'alcool, en opérant avec les précautions nécessaires pour avoir dans la fiole trois couches bien distinctes. Le flacon est d'ailleurs tenu ouvert afin que les gaz puissent se dégager à mesure qu'ils se forment. La réaction s'opère graduellement, et au bout de 10 à 12 heures, elle est entièrement terminée et l'éther formé se trouve à la partie supérieure du vase.

Woulfe fait un mélange de 8 onces d'alcool et 6 onces d'acide nitrique, et il introduit ce mélange dans un matras dont le col est très-élevé et auquel il adapte l'appareil qui porte son nom. L'éther se prépare aussi par ce moyen sans le secours de la chaleur.

Le même chimiste a indiqué le procédé suivant : on met dans une cornue 4 livres de nitre en poudre, puis on y verse peu à peu un mélange de 4 livres d'acide sulfurique et 3 livres et demie d'alcool : ce mélange a été préparé d'avance, car il faut éviter de l'employer chaud. La cornue communique d'ailleurs avec un appareil semblable à celui qu'on emploie ordinairement pour la préparation de l'éther sulfurique.

Au moment où l'on verse le mélange sur le nitrate de potasse, il se dégage beaucoup de gaz, l'éther commence à distiller et l'opération se fait tout entière sans avoir besoin de chauffer la cornue. Il faut avoir soin de ne verser que de petites quantités de mélange à la fois, sans quoi on s'expose à de graves accidens.

Laplanche distille un mélange de nitre et d'acide sulfurique et fait passer l'acide nitrique en vapeurs dans un flacon contenant de l'alcool; puis il distille cet alcool pour en retirer l'éther hyponitreux qui a pris naissance.

Le procédé suivant, indiqué par Chaptal et perfectionné par Proust, a été long-temps suivi. On prend une grande cornue, à laquelle on lute un ballon de verre muni d'un tube de sûreté. Ce premier ballon communique par le moyen d'un tube à un second ballon également muni d'un tube de sûreté, etauquel sont adaptés trois flacons de Woulfe. Chacun d'eux est à moitié plein d'alcool. On verse dans la cornue un mélange de 32 parties d'alcool et de 24 parties d'acide nitrique à 1,3 de densité. On chauffe ensuite, au moyen d'un fourneau qu'on place sous la cornue et qu'on retire aussitôt que l'ébullition commence. Le produit éthéré se trouve surtout retenu par l'alcool dans le premier flacon. On sature cette liqueur avec un alcali et on sépare l'éther par la distillation.

M. Bouillon Lagrange conseille de mettre dans un matras un mélange de parties égales d'acide nitrique à 36° et d'alcool à 40°, et d'y faire passer un courant de deutoxide d'azote préparé au moyen de la tournure de cuivre et de l'acide nitrique. A la suite du matras contenant le mélange alcoolique, on place un appareil de Woulfe, dont les flacons sont à moitié remplis d'une dissolution de sel marin et placés dans un mélange réfrigérant. Le deutoxide d'azote est absorbé en partie en passant dans le matras, le mélange s'échauffe peu à peu, et une fois l'ébullition déclarée, l'éther distille en abondance. D'après M. Bouillon Lagrange, 8 onces d'alcool et autant d'acide ont donné 3 onces d'éther hyponitreux.

On obtient aussi cet éther en mélangeant par petites portions de l'alcool absolu et de l'acide nitreux provenant de la décomposition ignée du nitrate de plomb desséché.

3231. Enfin, le procédé suivant, qui est dû à M. Thénard, est maintenant généralement adopté. On met dans une cornue, d'une grande capacité, 500 gr. d'alcool à 35° et autant d'acide nitrique à 32°. Cette cornue communique par des tubes avec cinq flacons disposés en appareil de Woulfe : le premier flacon est vide et les quatre autres sont à moitié remplis d'eau saturée de sel. Chacun d'eux est d'ailleurs placé dans un vase entouré d'un mélange de glace et de sel marin.

Quand l'appareil est ainsi disposé, on échauffe la cornue à l'aide de quelques charbons incandescens, et bientôt l'ébullition de la liqueur commence. On retire aussitôt le feu, et comme la réaction va toujours en croissant, on est ordinairement obligé de la modérer, en versant de temps en temps de l'eau froide sur la cornue. Sans cette précaution, l'action devient tellement tumultueuse, que la cornue ne résistant pas ordinairement à l'expansion des gaz qui se produisent, finit par éclater avec fracas.

L'opération est terminée lorsque l'ébullition cesse d'elle-même; il reste dans la cornue un résidu qui forme un peu plus du tiers de la quantité d'alcool et d'acide employés. On délute l'appareil et l'on trouve dans le premier flacon un liquide jaunâtre formé d'alcool, d'eau, d'acide nitreux, nitrique et d'éther hyponitreux; le second contient la presque totalité de l'éther qui surnage l'eau salée, et qui renferme un peu d'acide et d'alcool.

Le troisième flacon ne donne qu'une couche très-mince de liqueur éthérée. On sépare ces différentes couches au moyen d'un entonnoir effilé, on les réunit et on distille le tout à l'aide d'une très-légère chaleur en recueillant le premier produit dans un récipient entouré de glace. L'éther qui passe est pur quand on l'a mis en digestion pendant une demi-heure avec de la chaux vive en poudre qui lui enlève quelques traces d'acide.

Un mélange de 500 gr. d'alcool et de 500 gr. d'acide nitrique fournit environ 100 gr. d'éther pur.

J'ajouterai que plus la quantité de mélange, sur laquelle on opère, est petite, plus l'opération est facile à conduire, et plus on obtient proportionnellement de produit; ce qui se conçoit aisément en raison de la violence avec laquelle la réaction s'opère. En opérant sur 200 gr. d'acide nitrique et 200 gr. d'alcool à 40° dans une cornue de trois pintes, il devient inutile de refroidir la cornue en l'arrosant d'eau, si l'on a soin de supprimer le feu aussitôt que la réaction commence. L'opération marche alors tranquillement et l'éther se condense en entier dans le premier flacon refroidi qui contient l'eau salée. On peut donc alors supprimer les autres, ce qui rend l'opération plus commode, l'appareil étant moins compliqué et la pression beaucoup moindre. De la quantité de mélange citée plus haut, on retire environ 45 à 50 gr. d'éther purifié par les procédés connus.

Je n'ai point besoin de dire que dans cette opération on emploie de l'eau salée, parce qu'elle ne se congèle pas comme ferait de l'eau ordinaire par le contact du mélange réfrigérant.

Indépendamment de l'éther hyponitreux, il se produit dans le courant de la réaction de l'eau, de l'azote, du protoxide d'azote, du deutoxide d'azote, de l'acide nitreux, de l'acide carbonique, de l'acide acétique et aussi une certaine quantité d'éther acétique, dont on ne peut purger l'éther hyponitreux qu'en mettant à profit la différence de volatilité qui existe entre ces deux corps.

Parmi les différens produits qui restent dans la cornue, il en est un qui a été désigné sous le nom de cristaux de Hierne et que plusieurs chimistes ont reconnu pour de l'acide oxalique. M. Thénard n'a rencontré ce corps dans les résidus qu'il a examinés qu'après avoir poussé la dis-

tillation presque à siccité. Il paraît donc que ce produit n'est qu'accidentel et ne prend naissance que dans des circonstances consécutives à la réaction principale.

Ce même résidu contient aussi une matière très-facile à charbonner et qui n'a pas été étudiée.

L'éther hyponitreux, tel qu'on l'obtient par l'un des procédés qui viennent d'être décrits, contient toujours en dissolution, lorsqu'il n'a pas été rectifié, une quantité d'acide nitreux plus ou moins grande, selon le procédé qu'on a employé pour le préparer. On le débarrasse de cet acide en le laissant séjourner sur de la chaux vive ou de la baryte en poudre, et en le distillant ensuite sur ces alcalis.

M. Deyeux, en traitant par de l'acide sulfurique, du carbonate d'ammoniaque sur lequel il avait distillé de l'éther hyponitreux brut, a remarqué l'apparition de gouttes huileuses dont la nature n'est pas connue. Il a observé la même huile en saturant par un acide, la potasse, sur laquelle il avait laissé séjourner quelque temps son éther brut.

L'éther hyponitreux est-il bien identique, quand on le prépare par ces diverses recettes ? Cette question mérite d'être examinée avec quelque attention.

3232. L'éther hyponitreux pur est un liquide d'une couleur jaune faible, d'une odeur forte, qui, lorsqu'elle est très-étendue, rappelle l'odeur de la pomme reinette. Sa densité est égale à 0,886 à 4° C.

Il est très-volatil, car il bout à 21° C. sous la pression de 0,76. Ainsi, ce corps peut devenir gazeux à la température ordinaire de l'été; versé sur la main, il entre aussitôt en ébullition et disparaît en produisant un froid considérable. On peut le distiller dans une cornue échauffée simplement avec la main. Il prend feu très-aisément et brûle avec une flamme jaune et sans résidu. Il est sans action sur le papier de tournesol.

En quelques jours, dans un flacon fermé, il subit une altération sensible et devient acide. L'eau accélère singulièrement cette décomposition.

L'eau en dissout une petite quantité et prend une forte odeur de pomme reinette; en même temps une autre partie de l'éther est décomposée en donnant naissance à de l'acide nitrique qui reste en dissolution dans l'eau et à du deutoxide d'azote qui se dégage. Si l'on met l'éther hyponitreux en contact avec une dissolution de potasse, on obtient au bout d'un temps très-court de l'hyponitrite de potasse et de l'alcool qui se régénère. M. Thénard a toujours remarqué des quantités d'acide acétique très-notables parmi les produits de la décomposition opérée, soit au moyen de l'eau pure, soit au moyen d'un alcali. On ne sait pas si cet acide acétique est accidentel et provient d'une petite quantité d'éther acétique qui se trouverait dissoute dans l'éther hyponitreux, ou bien s'il a pris naissance dans la décomposition de ce dernier éther lui-même. Il paraît d'ailleurs que l'éther employé par M. Thénard n'avait pas été purifié par distillation, seul moyen connu de le débarrasser de l'éther acétique dont il peut être accompagné.

L'ammoniaque est sans action sur lui.

L'éther hyponitreux présente la composition suivante :

8 at. carbone	306,1	ou bien	32,38
10 at. hydrogène	62,5		6,60
2 at. azote	177,0		18,72
4 at. oxigène	400,0		42,30
1 at. éther hyponitreux	945,6		100,00
1 at. hyd. bicarboné	356,1	ou bien	37,66
1 at. acide hyponitreux	477,0		50,44
2 at. eau	112,5		11,90
1 at. éther hyponitreux	945,6		100,00

La densité de sa vapeur a été trouvée égale à 2,627. Le calcul donne 2,606.

ÉTHER OXALIQUE.

BERGMAN, *Opusc. chim. et phys.*, t. 1, p. 275.
THENARD, *Mémoires d'Arcueil*, t. 2, p. 11.
BAUHOF, *Journal de Schw.*, t. 19, p. 308.
J. DUMAS ET P. BOULLAY, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 37, p. 21.
J. DUMAS, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 54, p. 225.
LIEBIG, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 55, p. 125.
MITSCHERLICH, *Ann. de Poggendorff*, t. 32, p. 664.

3233. L'éther oxalique a été découvert par Bergman, qui l'a obtenu en étudiant les propriétés de l'acide oxalique et en distillant une certaine quantité de cet acide avec de l'alcool. Il remarqua dans le récipient, à une certaine époque de la distillation, une liqueur chargée de stries, de laquelle il précipita par l'eau, une huile pesante qu'il décrit, et qui lui parut fort distincte par ses propriétés de l'éther ordinaire.

Plus tard, M. Thenard mit hors de doute l'existence de l'éther oxalique, et il le prépara en distillant un mélange d'acide oxalique, d'alcool et d'acide sulfurique, et en ménageant la distillation de manière à laisser l'éther dans la cornue.

La composition et les principales propriétés de ce corps ont été données par M. P. Boullay et moi, dans notre travail sur les éthers.

On connaît plusieurs procédés pour préparer l'éther oxalique. L'acide oxalique, étant un acide puissant, partage comme on l'a vu avec un petit nombre d'acides végétaux, la propriété de donner un éther quand on le distille seul avec l'alcool; mais la quantité d'éther ainsi obtenue est à peine sensible. Le procédé suivant fournit au contraire ce corps en abondance :

On distille 1 partie d'alcool, 1 partie d'acide oxalique

ou même de sel d'oseille et 2 parties d'acide sulfurique. Il passe d'abord de l'alcool, puis de l'éther sulfurique, et ensuite un liquide oléagineux qui se rassemble au fond du récipient. On peut pousser la distillation jusqu'à ce que la cornue ne renferme plus de liquide alcoolique. Les derniers produits sont les plus riches en éther oxalique. C'est lui qui constitue le produit huileux. Il faut le séparer de l'alcool surnageant, puis le verser dans un verre à pied contenant de l'eau. Il surnage souvent ce liquide; mais, à mesure que l'éther sulfurique auquel il est mêlé s'évapore, il tombe en grosses gouttes au fond du vase. En rajoutant dans la cornue, soit l'alcool que contenait le récipient, soit une nouvelle dose d'alcool, on peut obtenir presque autant d'éther oxalique que la première fois. Une troisième distillation en donnerait encore, mais moins. Toutes ces opérations achevées, il faut traiter les produits alcooliques par l'eau. Il s'en sépare de l'éther oxalique, qu'on réunit au précédent.

L'éther ainsi préparé est très-acide. Il retient en outre de l'eau, de l'alcool et de l'éther sulfurique. Pour le purifier, on le fait bouillir sur de la litharge en poudre, jusqu'à ce que son point d'ébullition soit parvenu à 183 ou 184°, terme auquel il devient stationnaire. En faisant cette opération dans un ballon à col court, l'eau, l'éther sulfurique et l'alcool sont vaporisés, et l'acide libre forme de l'oxalate de plomb qui peut aisément se séparer par décantation, ainsi que l'excès de litharge. On transvase l'éther, qui doit être sans action sur le papier de tournesol, dans une cornue bien sèche, et on le distille.

Ainsi préparé, c'est un liquide oléagineux, d'une densité de 1,0929 à 7°5, bouillant entre 183 et 184° C., sous la pression de 0,76, et dont la tension est très-faible. Son odeur est aromatique, et présente pourtant quelquefois de l'analogie avec celle de l'ail ou du phosphore. Il se dissout dans l'alcool ou l'éther, en toutes proportions;

l'eau elle-même en dissout quelque peu. Il possède la composition suivante :

12 at. carbone	— 459,35	ou bien	49,7
10 at. hydrogène	— 62,50		6,5
4 at. oxigène	— 400,00		43,8
	921,85		100,0

Cette composition, d'après la manière de voir que j'ai adoptée pour ces composés, conduit à la formule rationnelle $C^8 H^8, C^4 O^3, H^2 O$.

La densité de la vapeur d'éther oxalique a été trouvée par expérience égale à 5,087. Le calcul donne

10 vol. hydrogène	0,688
12 vol. carbone	5,064
4 vol. oxigène	4,410
	10,162

En divisant ce nombre par 2 on a 5,081, nombre qui se confond avec celui que fournit l'expérience.

Le mode de condensation des élémens de cet éther est remarquable. D'après la densité, chaque molécule d'éther représente deux volumes de vapeur seulement, tandis que dans les autres composés éthérés que fournit l'hydrogène bi-carboné, la molécule en représente quatre.

L'éther oxalique peut se conserver indéfiniment sans altération quand il est sec ; en présence de l'eau, il se décompose rapidement en acide oxalique et en alcool.

Les alcalis hydratés décomposent facilement cet éther et se convertissent en oxalates. La base de l'éther passe à l'état d'alcool, en absorbant deux atomes d'eau, en vertu de la réaction suivante :

$$C^8 H^8, H^2 O, C^4 O^3 + KO, H^2 O = KO, C^4 O^3 + C^8 H^8, H^4 O^2.$$

En représentant par KO, par exemple, un atome de

potasse. Cette base, en dissolution concentrée, exerce promptement cette décomposition, dont l'étude approfondie a jeté un grand jour sur la théorie des éthers. A la température ordinaire même, tout l'éther disparaît au bout de vingt-quatre heures.

L'ammoniaque exerce sur l'éther oxalique une action du plus haut intérêt : cette action n'est pas la même, selon qu'on met en présence l'éther oxalique sec et l'ammoniaque également sec, ou qu'on traite l'éther oxalique par l'ammoniaque liquide. Dans ces deux cas on obtient des résultats tout-à-fait différens, qu'on peut maintenant analyser avec précision.

OXAMÉTHANE.

Dumas et Boullay, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 37, p. 21.
J. Dumas, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 54, p. 225.
Liebig, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 55, p. 125.

3234. Quand on fait passer un courant de gaz ammoniaque desséché, au moyen de la potasse, dans de l'éther oxalique sec, la matière s'échauffe beaucoup et devient pâteuse, puis finit par se solidifier entièrement. Si l'éther est contenu dans une cornue tubulée, on voit ruisseler contre les parois de la cornue un liquide volatil qui n'est autre chose que de l'alcool.

Pour purifier le résidu, on le dissout dans une petite quantité d'alcool bouillant; on filtre et on laisse cristalliser par le refroidissement. On obtient ainsi un corps cristallisé en belles lames et qui possède un éclat nacré et comme soyeux.

M. Liebig procède d'une manière un peu différente pour obtenir cette substance. Il mélange de l'éther oxalique

avec une dissolution d'ammoniaque dans l'alcool. L'éther se dissout; et, en laissant la liqueur s'évaporer d'elle-même, on obtient de beaux cristaux feuilletés de la nouvelle matière.

C'est ce corps que nous avons fait connaître, M. P. Boullay et moi, à l'occasion de notre travail sur les éthers, et que j'ai désigné dans ces derniers temps sous le nom d'*oxaméthane.*

Cette substance est incolore, fusible et volatile. Elle se dissout dans l'alcool et s'y conserve. Elle se dissout dans l'eau à froid, mais s'y détruit à chaud en formant de l'oxalate d'ammoniaque acide. Les bases en dégagent de l'ammoniaque. Quant à l'ammoniaque elle-même, elle la convertit subitement en oxamide avec le concours de l'eau. L'oxaméthane contient :

C^8	306,2	ou bien	41,4
H^7	43,7	—	5,9
Az.	88,5	—	11,9
O^3	300,0	—	40,8
	738,4		100,0

Cette composition rend parfaitement compte de la production de cette substance.

Je suppose en effet qu'on mette en présence

1 at. d'éther oxalique $C^4 O^3$, H^8 C^8, H^2 O
et 1/2 at. d'ammoniaque Az H^3.

Ces deux corps en réagissant formeront le nouveau composé $C^4 O^3$, $H^4 C^4$, Az H^3 et il se dégagera $C^4 H^4$, H^2O, c'est-à-dire, de l'alcool.

Ainsi l'ammoniaque, en réagissant sur l'éther oxalique, forme un sel anhydre composé de tout l'acide oxalique contenu dans l'éther, de la moitié de l'hydrogène bicarboné et d'ammoniaque, tandis que l'autre moitié de l'hy-

drogène bi-carboné réunie à toute l'eau de l'éther donne naissance à de l'alcool.

Quand on traite l'éther oxalique par l'ammoniaque liquide, il se produit dans la liqueur un précipité blanc, en poudre fine et légère. Cette matière, qui a été remarquée pour la première fois par Bauhof, n'est autre chose que de l'oxamide parfaitement pure, ainsi que M. Liebig l'a prouvé dans ces derniers temps.

Il est facile de voir, en comparant les formules ci-dessous, comment peut agir l'ammoniaque dans cette circonstance. $C^4\,O^3$, $C^8\,H^8$, $H^2\,O$ éther oxalique

$+\ Az^2\,H^6$ ammoniaque

donnent naissance à $C^4\,O^2$, $Az^2\,H^4$ oxamide

et $C^8\,H^8$, $H^4\,O^2$ alcool.

C'est-à-dire, qu'en agissant sur un atome d'éther oxalique, un atome d'ammoniaque produit un atome d'alcool et un atome d'oxamide.

ACIDE OXALOVINIQUE.

Mitscherlich, *Ann. de Poggendorf*, t. 32, p. 664.

3235. Cet acide vient d'être obtenu par M. Mitscherlich, qui en a fait l'objet d'une étude suffisante, pour le caractériser. On sera pourtant convaincu, je pense, après avoir lu cet article, que cet objet réclame encore de nouvelles expériences ; l'action de l'ammoniaque en particulier sur tous ces corps étant loin d'être entièrement éclaircie.

On dissout l'éther oxalique dans de l'alcool anhydre ; et on ajoute à la dissolution de la potasse également dissoute dans l'alcool anhydre, en quantité précisément convenable pour saturer la moitié de l'acide contenu dans l'éther. Il se précipite bientôt un sel en écailles cristallines presque insolubles dans l'alcool absolu. C'est l'oxalovinate

de potasse. Il est facilement soluble dans l'eau, mais on a quelque peine à le faire cristalliser au moyen de cette dissolution.

Un excès de base oxidée convertit ce sel en oxalate et alcool, tout comme il changerait l'éther oxalique lui-même en oxalate et alcool, ainsi qu'on l'a déjà remarqué plus haut.

L'oxalovinate de potasse ne s'altère point à 100°. Il renferme un atome d'oxalate neutre de potasse et un atome d'éther oxalique

$$KO, C^4 O^3 + H^8 C^8, C^4 O^3, H^2 O$$

sans eau de cristallisation, chose facile à concevoir d'après les circonstances même de sa production.

Pour obtenir l'acide oxalovinique, on dissout l'oxalovinate de potasse dans l'alcool faible; il se sépare, parfois, un peu d'oxalate de potasse que l'on recueille sur un filtre. La liqueur purifiée, laisse déposer du sulfate de potasse par une addition graduée d'acide sulfurique et le bioxalate d'hydrogène carboné ou l'acide oxalovinique devient libre.

Celui-ci décompose les carbonates de baryte ou de chaux et forme des oxalovinates solubles qui, évaporés en consistance sirupeuse, peuvent cristalliser.

On conçoit que l'oxalovinate de baryte une fois préparé, permet d'obtenir facilement l'acide oxalovinique pur.

Plusieurs bases et l'oxide de cuivre, par exemple, mis en présence de cet acide, le décomposent et produisent de l'oxalate de cuivre. Il en est de même quand on fait digérer l'oxalovinate de potasse avec les sulfates de cuivre, de manganèse, de cobalt et de zinc, ou l'acétate de plomb; il se produit des oxalates de ces bases. Il en est de même quand on fait bouillir l'oxalovinate de potasse avec des sels de chaux; il se forme de l'oxalate de chaux.

Quand on concentre une dissolution d'acide oxalovini-

que soit au bain-marie, soit dans le vide, on obtient pour résidu de l'acide oxalique pur. Tout l'acide oxalovinique disparaît.

Quand on dissout de l'éther oxalique dans l'alcool, et qu'on y ajoute de l'ammoniaque peu à peu, jusqu'à ce qu'il commence à se former un peu d'oxamide qui se précipite en poudre blanche, la liqueur ainsi préparée donne par l'évaporation des cristaux volumineux d'une nouvelle substance.

Tandis que l'oxalovinate de potasse est décomposé par l'acétate de plomb bouillant et donne ainsi de l'oxalate de plomb, la nouvelle combinaison ne produit rien de pareil.

Sa composition, d'après M. Mitscherlich, est représentée par la formule suivante : $C^{12} H^9 Az^2 O^2$. Il est difficile de voir comment a pu se produire une telle combinaison.

S'il en est ainsi, cette substance, bien que formée dans une circonstance analogue à celle où l'oxaméthane prend naissance, ne serait pourtant pas de l'oxaméthane. Une étude comparative de ces deux corps serait donc utile.

ÉTHER FORMIQUE.

Gehlen, *Schweigg*, t. 4, p. 18.
Doebereiner, *Schweigg*, t. 38, p. 362, et *Ann. de chim. et de phys.*, t. 52, p. 105.

3236. L'éther formique a été découvert en 1777 par Arvidson ; plus tard Bucholz, Gehlen et Dôbereiner ont étudié et décrit les propriétés de ce corps.

Il existe plusieurs procédés pour obtenir l'éther formique. Bucholz faisait digérer pendant plusieurs jours un mélange de parties égales d'acide formique et d'alcool con-

centrés, distillait la moitié du mélange et lavait l'éther obtenu avec de l'eau pour en séparer l'alcool.

Gehlen distillait à siccité un mélange d'alcool anhydre et d'acide formique concentré, puis distillait une seconde fois jusqu'à moitié le produit obtenu : il séparait ensuite l'éther de l'alcool au moyen d'une dissolution étendue de potasse. Il le débarrassait de l'eau en le faisant digérer sur du chlorure de calcium.

Dôbereiner a donné récemment le procédé suivant à l'occasion de la préparation de l'acide formique au moyen du sucre, de l'acide sulfurique, et du peroxide de manganèse (2993).

On sature l'acide formique obtenu dans cette opération, avec du carbonate de soude; on évapore la dissolution saline jusqu'à siccité, et on distille sept parties du sel sec et réduit en poudre, avec dix parties d'acide sulfurique concentré et six parties d'alcool absolu : l'éther formique qui se forme doit être agité avec un peu de magnésie calcinée pour enlever un peu d'acide; on le sépare de l'alcool en l'agitant avec un peu d'eau, et on le prive d'eau ou des dernières traces d'alcool, en le mettant en contact avec du chlorure de calcium.

L'éther formique est incolore; il possède une odeur forte qui rappelle celle des noyaux de pêches; sa saveur est d'abord analogue à son odeur, et se rapproche de celle des fourmis. Sa densité, suivant Gehlen, est égale à 0,915 à 18°. Il bout à 56°C., sous la pression de 0,76. Une partie d'éther formique se dissout dans 9 parties d'eau à 18°; cette dissolution, au bout de quelque temps, devient acide et contient de l'alcool et de l'acide formique. La potasse accélère beaucoup cette décomposition. L'éther formique est composé de

12 at. carbone	459,10	—	49,15
12 at. hydrogène	75,00	—	8,03
4 at. oxigène	400,00	—	42,82
	934,10		100,00

formule qui se décompose en la suivante :

$$C^4 H^2 O^3, C^8 H^8, H^2 O.$$

J'ai déjà fait remarquer que l'acétate de méthylène était isomérique avec l'éther formique. J'ajoute que l'éther formique a été peu étudié, mal analysé, et qu'il mérite d'être soumis à de nouvelles expériences ; d'autant plus que ses caractères physiques paraissent identiques avec ceux de son isomère.

ÉTHER OXICHLOROCARBONIQUE.

J. Dumas, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 54, p. 225.

3237. On obtient cet éther en mettant l'alcool absolu en contact avec du gaz chloroxicarbonique. On peut en préparer une assez grande quantité, en faisant arriver dans un ballon de 15 litres, plein de gaz chloroxicarbonique préparé avec les moyens et les précautionsordinaires (1), environ 30 grammes d'alcool absolu. Presque à l'instant, l'alcool s'échauffe en prenant une teinte ambrée. On agite le liquide dans le ballon, et quand la réaction paraît terminée, on laisse rentrer l'air pour remplacer le gaz qui a disparu. Au bout d'un quart d'heure, on extrait la liqueur du ballon et on y ajoute à peu près son volume d'eau distillée. Il se forme à l'instant même deux couches : l'une pesante, d'aspect huileux, offrant l'apparence de l'éther oxalique; l'autre, plus légère, aqueuse, et fortement chargée d'acide hydrochlorique libre.

(1) La nécessité dans laquelle je me suis trouvé de préparer d'assez grandes quantités de ce gaz m'ont porté à simplifier un peu son mode de préparation : je crois que les détails dans lesquels je vais entrer à ce sujet ne seront pas inutiles.

J'ai constaté que la lumière solaire n'est point indispensable à sa formation, et qu'en vingt-quatre heures les ballons remplis d'un mélange à volumes égaux de chlore et d'oxide de carbone, se

Le produit huileux, soutiré avec une pipette et rectifié sur du chlorure de calcium et de la litharge au bain-marie, offre les caractères suivans :

C'est un liquide très-fluide, incolore, sans action sur le papier de tournesol. Il bout à 94° C. sous la pression de 0,773 ; sa densité est égale à 1,133, à la température de 15° C. Il brûle avec une flamme verte. Son odeur est assez agréable quand on respire de l'air qui en renferme peu, mais si la vapeur est pure ou à peu près pure, elle est suffocante et provoque le larmoiement au plus haut degré. Cet éther renferme :

Ch^2	—	442,6	ou bien	32,4
O^4	—	400,0	—	29,4
C^{12}	—	459,1	—	33,6
H^{10}	—	62,5	—	4,6
		1364,2		100,0

On ne saurait hésiter à traduire cette formule sous la forme suivante :

$$C^4\ O^3\ Ch^2 + C^8\ H^8 + H^2\ O.$$

Ce qui en fait un éther composé renfermant un acide nouveau.

décolorent parfaitement à la lumière diffuse, avec production d'acide chloroxicarbonique. Les rayons solaires ne font que rendre cette production beaucoup plus rapide.

J'ai cherché ensuite à rendre les ballons plus faciles à dessécher, tout en évitant l'emploi des mastics résineux, qui présentent de graves inconvéniens dans cette circonstance, à cause de l'alcool qu'il faut employer. On réussit à se mettre à l'abri de ces inconvéniens en employant le caoutchouc. On prend un ballon quelconque, bien sec, et un robinet auquel est lié fortement le col d'une bouteille de caoutchouc dont la panse est ouverte de manière à recevoir le col du ballon sur lequel on la serre avec force. Au moyen d'une rondelle en plomb, qui s'applique sur le goulot du ballon et qui laisse passer le bout du robinet, on maintient le caoutchouc et on l'empêche de se déformer sous la pression atmosphérique, quand on fait le vide dans le ballon.

La densité de sa vapeur s'est trouvée égale à 3,82. Le calcul donne :

C^{12}	5,059
H^{10}	0,688
$O4$	4,410
Ch_2	4,880
	15,037

En divisant ce nombre par 4 on obtient le nombre 3,759, qui s'accorde à la fois avec l'expérience et avec le mode de division de la molécule de la plupart des autres éthers.

La réaction qui produit cet éther est facile à analyser : quatre volumes de gaz acide chloroxicarbonique réagissent sur quatre volumes d'alcool, décomposent la moitié de l'eau qu'il renferme, produisent quatre volumes d'acide hydrochlorique et en même temps le nouvel éther. On suit facilement cette réaction dans la formule suivante :

$Ch^4\ C^4\ O^2$ gaz acide chloroxicarbonique
$+\ C^8\ H^8,\ H^4\ O^2$ alcool

produisent $C^4\ O^3\ Ch^2,\ H^8\ C^8,\ H^2\ O$ éther oxichlorocarbonique, et $Ch^2\ H^2$ acide hydrochlorique.

On voit, par l'inspection de la formule de l'éther qui nous occupe, qu'il renferme un nouvel acide qui n'est pas l'acide chloroxicarbonique ordinaire.

L'un est, en effet, représenté par $Ch^4\ C^4\ O^2$, tandis que dans l'acide de l'éther un équivalent de chlore a été remplacé par un équivalent d'oxigène, puisque sa formule est égale à $Ch^2\ C^4\ O^3$. Cet acide renferme comme le précédent le chlore, le carbone et l'oxigène, en telle proportion que si le chlore était remplacé par de l'oxigène on produirait de l'acide carbonique.

On verra plus loin, à l'occasion de l'éther benzoïque, qu'on peut donner naissance à ce composé en soumettant le chlorure de benzoyle à l'action de l'alcool. Il se forme de l'acide hydrochlorique et de l'éther benzoïque. Il existe certainement une analogie entre cette réaction et celle que

nous étudions ici, tout comme il en existe une entre le chlorure d'oxide de carbone et le chlorure de benzoyle. Mais il faut remarquer que dans la formation de l'éther benzoïque, tout le chlore se convertit en acide hydrochlorique, tandis qu'ici la moitié du chlore seulement passe à cet état, l'autre moitié restant dans l'éther.

URÉTHANE.

J. Dumas, *Ann. de chim. et de phys*, t. 54, p. 225.

3238. L'ammoniaque liquide et concentré étant mis en contact avec l'éther oxichlorocarbonique détermine une réaction tellement vive que le mélange entre en ébullition et produit quelquefois une sorte d'explosion. Si l'ammoniaque est en excès, tout l'éther disparaît. Il se forme de l'hydrochlorate d'ammoniaque et une substance nouvelle, l'*uréthane*, qui se rapproche par ses propriétés et sa composition de la matière que fournit l'ammoniaque sec sur l'éther oxalique. Il faut remarquer cependant que l'ammoniaque exerce ici la même action, qu'il soit sec ou qu'il soit en dissolution dans l'eau, tandis que pour l'éther oxalique, il donne dans ces deux cas des produits tout-à-fait différens.

Pour obtenir l'uréthane, on fait évaporer dans le vide le produit de la réaction de ces deux corps jusqu'à parfaite siccité. On le met dans une cornue bien sèche et on distille dans un bain d'huile chauffé. La nouvelle matière passe à la distillation sous la forme d'un liquide incolore qui se fige en masse feuilletée et nacrée comme le blanc de baleine. Si la dissolution aqueuse de cette matière trouble les sels d'argent, on procède à une nouvelle distillation en ménageant la température et l'on obtient alors un produit pur. Il reste dans la cornue du sel ammoniac.

L'uréthane est une matière blanche, fusible au dessous

de 100°, volatile et capable de distiller sans altération, vers 180°, quand elle est sèche. Quand elle est humide, la distillation en décompose une partie en produisant des torrens de gaz ammoniaque. Elle est très-soluble dans l'eau, soit à chaud, soit à froid : elle ne trouble nullement les sels d'argent; sa dissolution est neutre. Elle se dissout très-bien dans l'alcool même anhydre.

La disposition à cristalliser de cette matière est si grande que quelques gouttes d'une dissolution abandonnée à l'évaporation spontanée forment toujours de grands cristaux minces et parfaitement transparens. Elle présente la composition suivante :

C^6	329,56	ou bien	40,8
Az	88,50	—	15,7
H^7	43,75	—	7,7
O^2	200,00	—	35,8
	561,81		100,0

La densité de sa vapeur a été trouvée par expérience égale à 3,14. La densité calculée donne :

C^{12}	5,059
Az^2	1,953
H^{14}	0,963
O_4	4,410
	12,386

En divisant, comme à l'ordinaire, ce total par 4 on obtient 3,096, nombre qui s'accorde avec celui qui résulte de l'expérience.

L'uréthane peut se représenter par la formule suivante : $C^4 O^4$, $H^8 C^8$, $Az^2 H^6$, c'est-à-dire par un carbonate double d'hydrogène carboné et d'ammoniaque.

Il est évident qu'on pourrait comparer ce composé au sulfovinate d'ammoniaque, et qu'alors rien n'empêcherait de le considérer comme un carbonovinate d'ammoniaque,

considérant le bicarbonate d'hydrogène carboné $C^4 O^4$, $H^8 C^8$, comme faisant fonction d'acide.

Il peut aussi se représenter par du lactate d'ammoniaque sec $C^{12} H^8 O^4$, $Az^2 H^6$. J'ai comparé ensemble ces deux produits et je ne leur ai trouvé aucune ressemblance.

Elle peut enfin se représenter encore par de l'éther carbonique et de l'urée unis atome à atome.

$$C^2 O^2, H^8 C^8, H^2 O + C^2 O, Az^2 H^4.$$

C'est à cette dernière formule que j'ai fait allusion en désignant ce produit sous le nom d'*uréthane*.

ÉTHER ACÉTIQUE.

Lauraguais, *Journ. des Sav.*, 1756, p. 324.
Scheele, *Opusc.*, t. 2, p. 138.
Pelletier, *Mémoires*, t. 1, p. 230.
Chenevix, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 69, p. 45.
Henry, *Ann. de chim.*, t. 58, p. 199.
Thenard, *Mém. d'Arcueil*, t. 2, p. 16.
Guibourt, *Journ. de pharm.*, t. 3, p. 417.
J. Dumas et P. Boullay, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 37, p. 21.
Pfaff, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 42, p. 221.

3239. Le comte de Lauraguais découvrit ce corps en 1759. Il reconnut qu'en distillant un mélange d'acide acétique et d'alcool on obtient un éther d'une nature particulière.

Il existe un grand nombre de recettes pour la préparation de l'éther acétique ; mais tous les procédés connus peuvent se réduire à trois principaux, dont je vais parler successivement.

Le procédé le plus anciennement employé et celui qui se présente le premier comme le plus simple, consiste à

distiller un mélange, à parties égales en poids, d'acide acétique concentré et d'alcool pur. Quand les deux tiers du produit ont passé dans le récipient, on les remet dans la cornue; on distille de nouveau, puis on recohobe encore et on continue de cette manière, en répétant douze ou quinze fois cette distillation. On se procure ainsi une certaine quantité d'éther acétique mêlé d'acide acétique et d'alcool libres. J'indiquerai tout à l'heure les moyens convenables pour purger l'éther acétique de ces deux substances.

Ce procédé est peu employé; il est long, pénible et dispendieux; mais il donne un éther fort pur qui ne peut contenir aucune trace d'éther sulfurique.

On emploie ordinairement le procédé suivant qui a été entrevu par Scheele et proposé de nouveau par M. Thenard.

On prend 100 parties d'alcool rectifié, 63 parties d'acide acétique concentré et 17 parties d'acide sulfurique du commerce. On opère le mélange avec les précautions ordinaires, puis on l'introduit dans une cornue à laquelle on adapte une allonge et un récipient tubulé qu'on refroidit avec soin. On chauffe la cornue au moyen de quelques charbons incandescens; la liqueur ne tarde pas à entrer en ébullition, et lorsque 125 grammes de matière environ ont passé dans le récipient, l'opération peut être regardée comme terminée. Le produit obtenu consiste en éther presque pur.

On emploie aussi avec succès les proportions suivantes : 1 partie d'acide sulfurique, 4 parties d'acide acétique et 6 parties d'alcool.

Quand on prépare l'éther acétique en quantité un peu considérable, on peut employer avec avantage l'appareil dont on se sert ordinairement dans les pharmacies pour obtenir l'éther sulfurique.

L'on obtient, au moyen de ces diverses proportions, un produit éthéré abondant, contenant de l'alcool et de l'a-

cide acétique en dissolution. Quelques chimistes pensent que toutes les fois qu'on fait usage d'acide sulfurique pour faciliter la production de l'éther acétique, il est impossible d'éviter la formation d'une certaine quantité d'éther sulfurique dont on ne peut ensuite, par aucun moyen connu, débarrasser l'éther que l'on cherche à obtenir pur.

Cette opinion, d'après M. Thénard et M. Guibourt, n'a aucun fondement, et le produit éthéré qu'on obtient ne contient pas la moindre trace d'éther sulfurique.

Enfin, le troisième procédé, pour préparer l'éther acétique, consiste à distiller un mélange d'acide sulfurique et d'alcool en présence d'un acétate.

Ainsi, Bucholz propose de soumettre à la distillation un mélange de 16 parties d'acétate de plomb, 9 parties d'alcool et 6 d'acide sulfurique concentré.

M. Thénard indique comme fournissant avec économie un éther très-pur, un mélange de 3 parties d'acétate de potasse, 3 parties d'alcool absolu et 2 d'acide sulfurique concentré que l'on distille jusqu'à parfaite siccité. On mêle le produit avec un cinquième d'acide sulfurique concentré, et par une distillation ménagée on parvient à récolter autant d'éther qu'on a employé d'alcool. D'autres acétates, tels que les acétates de soude, de cuivre, etc., peuvent être substitués à l'acétate de potasse; mais alors il faut employer d'autres proportions d'alcool et d'acide sulfurique.

Une fois qu'on s'est procuré de l'éther acétique, en faisant usage de l'un des procédés dont il vient d'être question, il faut procéder à sa purification, car il contient toujours une quantité considérable d'alcool en dissolution, qu'on ne peut enlever par de simples lavages à l'eau; il présente d'ailleurs une réaction acide. Rien de plus facile que d'enlever l'excès d'acide au moyen de la craie ou de quelque autre carbonate. Il n'en est pas de même de

l'alcool qu'on avait beaucoup de peine à exclure autrefois. On employait alternativement des lavages à l'eau et des distillations sur le chlorure de calcium ; on purifiait l'éther, en répétant un grand nombre de fois ces opérations, qui entraînaient une perte considérable de produit. Aujourd'hui, on sait que le chlorure de calcium peut s'emparer à froid de tout l'alcool contenu en dissolution dans un éther ; cette purification devient donc très-facile, en laissant digérer à froid pendant un temps suffisant sur du chlorure de calcium en poudre, l'éther débarrassé de tout excès d'acide au moyen d'une agitation rapide avec une dissolution alcaline. D'abord le chlorure de calcium tombe en déliquescence, et l'éther acétique purifié surnage. On transvase ce liquide dans un vase qui renferme du chlorure de calcium sec, et on réitère ce traitement, tant que le chlorure de calcium s'humecte.

3240. L'éther acétique pur bout à 74° C., sous la pression de 0,76; il est plus léger que l'eau ; il possède une odeur agréable, éthérée, qui rappelle faiblement l'odeur de l'acide acétique. Il brûle avec une flamme d'un blanc jaunâtre. Il ne s'altère pas avec le temps, quand il est sec ; mais, quand il contient de l'eau, il se décompose à la longue en acide acétique et alcool. A 17°, l'eau en dissout la septième partie environ de son volume sans devenir acide. L'éther acétique est, au contraire, décomposé assez promptement par une dissolution alcaline et donne naissance à un acétate et à de l'alcool. L'ammoniaque sec ou humide est sans action sur lui.

Il présente la composition suivante :

16 at. carbone	612,15	ou bien	55,05
16 at. hydrogène	100,00	—	8,99
4 at. oxigène	400,00	—	35,96
1 at. éther acétique	1112,15		100,00

1 at. hyd. bicarboné	356,10	ou bien	32,02
1 at. acid. acétique	643,55	—	57,86
2 at. eau	112,50	—	10,12
1 at. éther acétique	1112,15		100,00

La densité de sa vapeur a été trouvée par expérience égale à 3,067. Le calcul donne

16 vol. carbone	6,750
16 vol. hydrogène	1,100
4 vol. oxigène	4,410
	12,260

En divisant ce nombre par 4 on a 3,065, qui se confond avec celui qui résulte de l'expérience.

L'éther acétique se produit accidentellement dans une foule de circonstances.

Ainsi, on l'a remarqué dans les produits de la distillation du vinaigre et dans ceux de la fermentation; sa présence, dans ces circonstances, se comprend aisément, puisque, d'après M. Boullay, il peut s'en former à froid par le simple contact de l'alcool et de l'acide acétique. Toutes les fois qu'on vient à convertir, d'une manière quelconque, de l'alcool en acide acétique, ou plutôt toutes les fois que l'alcool se trouve en présence d'un agent oxidant, on remarque aussi la formation d'une certaine quantité d'éther acétique.

C'est ainsi que dans la préparation du corps que j'ai décrit sous le nom d'huile chloralcoolique, l'alcool à une certaine époque contient une grande quantité d'éther acétique, facile à isoler des autres substances produites. Il prend naissance aussi, d'après Lôwig, dans la réaction que le brôme exerce sur l'alcool et sur l'éther sulfurique.

Dans les pharmacies, où l'on conserve pendant longtemps des dissolutions alcooliques en présence de l'air, et de divers agens oxidans, sa présence a été souvent cons-

tatée. Ainsi, M. Planche a signalé sa formation dans la liqueur appelée liqueur de nitre camphrée et qui est composée de nitrate de potasse, de camphre et d'alcool.

Lorsqu'on fait passer de l'acide carbonique dans une dissolution alcoolique d'acétate de potasse, il se produit du bicarbonate de potasse et de l'éther acétique, d'après M. Pelouze, à qui on doit des observations fort curieuses sur l'action réciproque des acides et des sels sous l'influence de divers dissolvans. Dans le cas dont il s'agit, l'acide carbonique décompose l'acétate de potasse qui est soluble dans l'alcool, parce qu'il peut donner naissance à du bicarbonate de potasse qui n'est pas soluble dans ce véhicule. A l'état naissant, l'acide acétique éthérifie ici l'alcool à froid, ce qui rend la réaction très-intéressante.

Enfin, il s'en forme encore, quand on expose la liqueur des Hollandais à l'action simultanée de l'eau et de la lumière solaire. Il se produit en même temps de l'acide hydrochlorique.

ACÉTAL.

LIEBIG, *Journ. de pharm.*, t. 19, p. 351.

3241. M. Döbereiner en étudiant l'action du noir de platine sur l'alcool, avec le concours de l'air, a découvert un nouveau composé, dont M. Liebig a fait l'analyse. Ce dernier le considère comme un éther acétique tribasique, ce qui placerait évidemment ce corps à côté de l'éther acétique. N'ayant pas étudié par moi-même cette réaction, je n'en indique ici les résultats qu'avec défiance, car on n'a pas mis à cette étude une attention en rapport avec les conséquences importantes auxquelles la composition de l'acétal semblerait conduire.

L'acétal est incolore, fluide comme l'éther. Son odeur a beaucoup de ressemblance avec celle de l'éther nitrique.

Sa pesanteur spécifique est de 0,842 à 21° cent. Il bout sous une pression atmosphérique de 750^{m} à 75° cent. Il se mêle avec l'alcool et l'éther. L'eau en dissout un sixième de son volume. Il est aisément inflammable, et brûle avec une flamme brillante. L'addition de la potasse, et, encore mieux, de l'acide sulfurique, le transforme en une résine jaune. Le noir de platine, avec le contact de l'air, finit par le convertir en acide acétique.

L'acétal s'obtient en oxidant, à la température ordinaire, la vapeur de l'alcool à l'aide du noir de platine. Pour cela, on dispose, sur une soucoupe contenant de l'alcool à 60 ou 80 centièmes, un support sur lequel on place, à quelques lignes au dessus de la surface du liquide, plusieurs verres de montre, qui renferment du noir de platine légèrement humecté avec de l'eau. Le tout est recouvert d'une cloche de verre, ouverte par le haut; le bord inférieur de la cloche plonge dans l'intérieur de la soucoupe, afin que les vapeurs qui se condensent contre ses parois puissent retomber dans l'alcool.

On laisse cet appareil dans un endroit qui ne soit pas trop frais, jusqu'à ce que l'alcool soit très-acide. Au bout de ce temps, on le distille sur du carbonate de chaux, et on ajoute au produit de la distillation du chlorure de calcium en poudre, qui détermine la séparation d'une quantité notable d'acétal. On l'obtient pur en le rectifiant sur du chlorure de calcium.

Si l'on prolongeait l'action du noir de platine, on changerait l'acétal en acide acétique.

Mis en contact avec une dissolution alcoolique de potasse, l'acétal ne s'altère qu'avec le contact de l'air; mais alors il en absorbe l'oxigène, en formant une substance brune.

L'acétal mis en présence du chlorure de calcium ne s'humecte qu'autant qu'il renferme de l'alcool. Lorsqu'il

cesse de le mouiller sensiblement, il donne à l'analyse

carbone	59,7
hydrogène	11,3
oxigène	29,0
	100,0

Ce qui indique la formule $C^{16} H^{18} O^3$, qui peut se représenter de diverses façons et entre autres par $C^{32} H^{36} O^6$ qui équivalent à $C^8 H^6 O^3 + C^{24} H^{24}, + H^6 O^3$; ce qui représente un éther acétique tribasique.

Avant d'admettre une telle combinaison, il faudrait s'assurer que ce corps renferme de l'acide acétique et qu'il peut régénérer de l'alcool sous l'influence des alcalis; que la densité de sa vapeur s'accorde avec cette formule; qu'il se produit constamment et avec toute espèce d'alcool.

Il y a certainement quelque chose à faire, tant sur cette matière que sur les produits formés par l'acide sulfurique et l'alcool, sous l'influence des matières oxidantes, comme le peroxide de manganèse, l'acide chromique, etc.

ÉTHER BENZOÏQUE.

Scheele, *Opusc.*, t. 2, p. 141.
Thenard, *Mém. d'Arcueil*, t. 2, p. 8.
J. Dumas et Pol. Boullay, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 37, p. 20.
Wôhler et Liebig, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 51, p. 299.

3242. La découverte de cet éther est due à Schéele qui le préparait en distillant un mélange de 1 partie d'acide benzoïque, 3 parties d'alcool et 1 et demie d'acide hydrochlorique.

M. Thénard a donné le procédé et les proportions suivantes :

On fait bouillir, pendant quelque temps, un mélange de

4 parties d'alcool, 1 d'acide hydrochlorique et 2 d'acide benzoïque. Lorsque la moitié du liquide est passée à la distillation, on recohobe et on répète deux ou trois fois la même opération. La plus grande partie de l'éther se trouve dans le résidu. On le sépare au moyen de l'eau, et quelques lavages le dépouillent de la majeure partie de son excès d'acide. En le faisant bouillir sur du massicot, jusqu'à ce que son point d'ébullition soit devenu fixe, et que tout l'excès d'acide soit saturé, et le distillant ensuite avec précaution, on l'obtient parfaitement pur et incolore.

Par ce procédé, la presque totalité de l'acide employé est convertie en éther. Il s'en trouve à peine dans le récipient, lorsque la dernière distillation a été bien conduite.

Ainsi préparé, l'éther benzoïque bout à 209° C. Sa densité est de 1,0539 à la température de 10° C. Sa tension est très-faible.

L'éther benzoïque se produit dans une autre circonstance fort remarquable que MM. Wöhler et Liebig nous ont fait connaître. Lorsqu'on met en contact le chlorure de benzoyle et l'alcool, le mélange s'échauffe peu à peu; au bout de quelques minutes, la chaleur augmente au point que le liquide entre en ébullition et dégage des vapeurs épaisses d'acide hydrochlorique. La réaction terminée, si l'on ajoute de l'eau, il se sépare un corps huileux plus pesant qu'elle et qui possède une odeur aromatique. En le lavant avec de l'eau et le traitant par le chlorure de calcium, on parvient à le délivrer de l'eau, de l'alcool et de l'acide qui le rendaient impur. Ce corps n'est autre chose que de l'éther benzoïque identique avec celui que fournit le procédé ordinaire.

L'éther benzoïque possède la composition suivante :

36 at. carbone	1377,4	ou bien	72,40
20 at. hydrogène	125,0	—	6,57
4 at. oxigène	400,00	—	21,03
	1902,4		100,00

qui peut se représenter à la manière ordinaire, par

$$C^{28}\ H^{10}\ O^3,\ C^8\ H^8,\ H^2\ O.$$

Rien de plus facile, d'ailleurs, que d'expliquer la formation de ce corps au moyen du chlorure de benzoyle et de l'alcool, comme on peut le voir par l'inspection des formules suivantes :

$C^{28}\ H^{10}\ O^2\ Ch^2$ (chlorure de benzoyle) $+\ C^8\ H^8\ H^4\ O^2$ (alcool) $=\ C^{28}\ H^{10}\ O^3,\ C^8\ H^8,\ H^2\ O$ (éther benzoïque), $+\ Ch^2\ H^2$ acide hydrochlorique.

ÉTHER SUCCINIQUE.

FÉLIX D'ARCET, *Observations inédites.*

3243. Pour obtenir cet éther, on distille ensemble 10 parties d'acide succinique, 20 parties d'alcool à 40°, et 5 parties d'acide hydrochlorique concentré, en ayant soin de recohober quatre ou cinq fois la liqueur qui a passé dans le récipient. Il reste en dernier lieu dans la cornue, un liquide jaunâtre, de consistance oléagineuse, composé d'alcool, d'eau, d'acide succinique, d'acide hydrochlorique et d'éther succinique. On étend d'eau ce liquide et l'éther se précipite sous la forme de gouttelettes huileuses, ordinairement colorées en brun et qui se rassemblent bientôt au fond du vase dans lequel on opère. L'éther ainsi obtenu est séparé par décantation. Dans cet état, il est acide, et il contient une certaine quantité d'eau et d'alcool en dissolution. On le purifie en le lavant plusieurs fois à l'eau froide, puis en le faisant bouillir dans un matras à col court, jusqu'à ce que son point d'ébullition devienne constant. On le distille ensuite sur du massicot bien sec.

Ainsi préparé, l'éther succinique se présente sous la

forme d'un liquide limpide, incolore, huileux au toucher, d'une odeur aromatique rappelant celle de l'éther benzoïque. Il bout à 214° et distille sans laisser de résidu; sa densité est égale à 1,036 à 15° C. Il est sans action sur le papier de tournesol.

Traité par la potasse, il est décomposé en acide succinique qui se combine avec l'alcali et alcool qui se régénère.

Il est composé de :

C^{16}	612,1	—	55,66
H^{14}	87,5	—	7,95
O^{4}	400,0	—	36,39
	1099,6		100,00

Cette formule se décompose en la suivante :

$$C^8 H^8, C^8 H^4 O^3, H^2 O.$$

L'éther succinique est décomposé par le chlore sous l'influence solaire ; il se forme des cristaux qui n'ont point été examinés.

ÉTHER CITRIQUE.

THENARD, *Mémoires d'Arcueil*, t. 2, p. 12.
PELOUZE, *Observations inédites.*

3244. L'éther citrique est à peine connu; car l'acide citrique, comme tous les acides qui ne sont pas volatils sans décomposition, né s'éthérifie qu'avec difficulté.

M. Thénard, en chauffant un mélange d'acide citrique, d'alcool et d'acide sulfurique, jusqu'à ce qu'il commence à se former un peu d'éther sulfurique, a obtenu dans la cornue une liqueur jaunâtre qui, traitée par l'eau, a laissé déposer une huile sans odeur, d'une saveur amère, sensiblement soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool; il considère cette huile comme étant de l'éther citrique.

M. Pelouze conseille d'employer le procédé suivan pour préparer ce corps :

On prend une dissolution aqueuse saturée d'acide citrique à chaud, on y ajoute de l'alcool, de l'acide hydrochlorique, et aussi une certaine quantité d'éther sulfurique : on met le mélange dans un matras ou dans une cornue, et on le maintient pendant six à huit heures à une température de 50 à 60°. On ajoute alors de l'eau au mélange, il se précipite ordinairement une huile plus ou moins colorée qui constitue l'éther citrique; je dis ordinairement, car il arrive quelquefois que l'éthérification ne s'est pas opérée. La formation de l'éther citrique est une opération très-irrégulière et qui dépend d'une réunion de circonstances qui est jusqu'ici inconnue.

L'éther citrique ne peut pas distiller sans altération. Il n'a d'ailleurs jamais été étudié.

ÉTHER TARTRIQUE.

THENARD, *Mémoires d'Arcueil*, t. 2, p. 13.

3245. En cherchant à se procurer l'éther tartrique, on a obtenu des produits curieux, qui méritent une nouvelle étude. Voici les faits.

On prend sept parties d'alcool, six parties d'acide tartrique et deux parties d'acide sulfurique concentré. On distille ce mélange jusqu'à ce qu'il se forme un peu d'éther sulfurique : à cette époque, on retire le feu du fourneau et on laisse refroidir la cornue. Par le refroidissement, la liqueur se prend en un sirop épais; en y ajoutant de la potasse, on précipite beaucoup de bitartrate de potasse. M. Thénard sature exactement la liqueur, l'évapore et la traite à froid par de l'alcool très-concentré, et obtient par l'évaporation de la dissolution alcooli-

que une substance qui par le refroidissement se prend en un sirop épais.

Cette substance a une couleur brune, une saveur amère; elle est sans odeur, nullement acide, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Elle ne précipite pas le chlorure de calcium; elle précipite abondamment le chlorure de barium. Quand on la calcine, elle répand d'épaisses fumées qui exhalent une forte odeur d'ail, et laisse un résidu charbonneux non alcalin, qui contient beaucoup de sulfate de potasse. Quand on la distille avec de la potasse, on en retire de l'alcool et du tartrate de potasse.

Il est évident, d'après les propriétés de cette matière, qu'elle ne doit pas être considérée comme de l'éther tartrique, ou au moins comme de l'éther tartrique pur. Cette substance paraît avoir quelque analogie avec celle que M. Mitscherlich a obtenue récemment en combinant l'acide sulfurique et l'acide benzoïque. Il serait bien possible que le sel obtenu par M. Thénard ne fût, en effet, qu'un sulfate double d'acide tartrique et de potasse. Il serait, en tout cas, fort curieux d'en faire une analyse exacte.

Il existe une observation ancienne de M. Trommsdorf que je dois mettre ici à sa place et qui mérite bien certainement de fixer l'attention.

Lorsqu'on fait dissoudre de l'acide tartrique dans l'alcool absolu, on obtient une liqueur visqueuse par la concentration, mais l'acide tartrique ne cristallise pas. Si l'on sature ce produit par la craie, il se dépose du tartrate de chaux, mais il reste en dissolution un sel qui renferme de la chaux, de l'acide tartrique et de l'alcool.

Il est bien probable que M. Trommsdorff a préparé ainsi un véritable tartro-vinate de chaux, et que l'étude attentive de ce sel ou de ses congénères permettrait d'obtenir non-seulement l'éther tartrique, mais aussi d'autres combinaisons intéressantes.

En tout cas, je ne crains pas de recommander, comme un sujet de recherches dignes d'attention tout ce qui concerne les rapports de l'alcool avec les acides tartrique, malique, citrique, quinique, lactique et autres acides non volatils envisagés sous ce dernier point de vue.

ACTION DU CHLORURE DE PLATINE SUR L'ALCOOL.

3246. L'alcool exerce sur le chlorure de platine ainsi que sur le chlorure d'iridium une action fort remarquable, qui a été observée pour la première fois par M. Zeise.

Lorsqu'on met en contact l'alcool concentré avec le chlorure de platine, ce sel se dissout. Quand on évapore la dissolution, il se dégage, entre autres produits, de l'acide hydrochlorique, et l'on trouve dans le résidu un sel qui retient à l'état de combinaison une partie des élémens de l'alcool. C'est ce sel qui sert à produire les corps connus sous les noms de sels éthérés de Zeise. En ajoutant du sel ammoniac à ce résidu, on obtient d'abord un précipité formé par la combinaison du sel ammoniac avec une portion du chlorure de platine qui a échappé à l'action de l'alcool. En versant un excès d'hydrochlorate d'ammoniaque, celui-ci forme avec le chlorure de platine éthéré, un sel double qu'on peut faire cristalliser.

On sépare ces cristaux de leur eau-mère, on les redissout dans l'eau, et on ajoute à la nouvelle dissolution, du chlorure neutre de platine. Il se fait aussitôt un précipité de chlorure de platine ammoniacal, qui entraîne tout le sel ammoniac en excès qui se trouvait dans la liqueur.

On filtre la liqueur, qui ne contient plus autre chose que la combinaison double de chlorure de platine, de sel ammoniac et de gaz oléfiant, ou de gaz oléfiant et d'eau, car on n'est pas encore bien fixé sur la composition de ce corps.

On évapore cette dissolution dans le vide au dessus d'une capsule contenant de l'acide sulfurique, qu'on remplace vers la fin de l'opération par une autre contenant de la potasse caustique. Le résidu évaporé à siccité, se présente sous la forme d'une masse jaune-clair, gommeuse, sans aspect cristallin, qui, sous l'influence de la lumière, devient verdâtre et finit par prendre une couleur noire.

Ce corps soumis à la distillation sèche, donne de l'acide hydrochlorique, de l'hydrogène bicarboné et du platine métallique qui reste mélangé avec du charbon : il est soluble dans l'eau, sans être déliquescent ; il est également soluble dans l'alcool. Ses dissolutions sont colorées en jaune.

Il se combine avec d'autres chlorures et donne des sels triples qui peuvent cristalliser. M. Zeise n'a étudié que les combinaisons formées par l'hydrochlorate d'ammoniaque, le chlorure de potassium et celui de sodium. Le sel produit par le dernier de ces corps ne cristallise qu'avec beaucoup de difficulté. Les sels produits par les chlorures de potassium et l'hydrochlorate d'ammoniaque cristallisent au contraire aisément.

Si on abandonne à elle-même une dissolution de chlorure de platine éthéré, elle se trouble peu à peu et produit un dépôt de couleur brune. Ce sel se décompose également quand on le fait bouillir.

Quand on le fait digérer avec de la magnésie hydratée, cette base, selon M. Zeise, s'empare du chlore de la combinaison et il se précipite du protoxide de platine retenant en combinaison l'hydrogène carboné qui se trouvait dans le sel. En enlevant l'excès de magnésie au moyen de l'acide nitrique, on peut laver ce nouveau composé avec de l'eau et le faire sécher dans le vide. L'eau ne le détruit pas. On peut précipiter aussi ce composé remarquable, au moyen de la potasse caustique; mais alors il se trouve mêlé avec un peu de platine métallique. Ce composé

d'oxide de platine et d'une matière éthérée détone avec force, quand on l'expose à une douce chaleur. Il en est de même de la poudre noire qui se précipite quand on met le chlorure éthéré en présence du cuivre métallique.

Quand on traite la dissolution de chlorure éthéré par l'ammoniaque, il se précipite une poudre jaune-clair qui noircit sous l'influence de la lumière; elle est légèrement soluble dans l'eau et l'alcool. M. Zeise considère ce composé comme un sous-chlorure de platine ammoniacal.

Il se forme aussi un cyanure de platine éthéré en mêlant le chlorure éthéré avec du cyanure de mercure. Ce sel est blanc, volumineux quand il vient d'être précipité. Il noircit sous l'influence de la lumière.

Toutes ces propriétés sont curieuses ; ces nouvelles substances ont beaucoup d'intérêt et l'on peut regretter qu'il soit difficile de les obtenir pures ; car le vague qui règne sur leur composition n'existerait plus. On peut faire trois suppositions sur leur compte, et nous prendrons ici comme exemple le sel éthéré de platine. On peut y admettre de l'hydrogène bicarboné, de l'éther ou de l'alcool.

Dans le premier cas, il renfermerait

2 at. platine	53,1
4 at. chlore	19.1
1 at. potassium	9,5
2 at. chlore	10,6
8 at. carbone	6,6
8 at. hydrogène	1,1
	100,0

Dans le second, il contiendrait

{ 2 at. platine		51,9
{ 4 at. chlore		18,6
1 at. chl. de potas.		19,6
{ 8 at. carbone		6,4
{ 10 at. hydrogène		1,3
{ 1 at. oxigène		2,2
		100,0

Dans le troisième, il serait formé de

{ 2 at. platine		50,7
{ 4 at. chlore		18,2
1 at. chl. de potas.		19,1
{ 8 at. carbone		6,3
{ 12 at. hydrogène		1,5
{ 2 at. oxigène		4,2
		100,0

L'analyse directe de M. Zeise laisse absolument à décider par de nouvelles recherches, laquelle de ces trois formules doit être préférée. Voici ses résultats :

Platine.	Chlor. de potassium.	Carbone.	Hydrogène.
51,3	20,3	7,1	1,5
51,2	19,7	6,9	1,6
50,4	»	6,8	1,2
50,2	»	6,5	1,0
52,5	»	5,7	1,4
»	»	»	1,0

Entre des nombres, que l'impureté des matières employées ou l'imperfection des méthodes analytiques rend aussi discordans, il est absolument inutile de prendre une moyenne, quand il s'agit de choisir entre trois formules qui diffèrent entre elles moins que les analyses. La nature des sels éthérés dont il s'agit, me paraît donc inconnue

jusqu'à présent et elle ne peut s'établir que sur de nouvelles analyses. Je ne puis comprendre, en tout cas, quelle que soit celle des trois formules précitées qui soit la véritable, en quoi cela concerne la théorie des éthers qu'on a attaquée fort gratuitement dans ces derniers temps, d'après la discussion de l'analyse de ces sels.

3247-3249. En terminant ce long chapitre, il me semble utile de résumer les principaux points, qui selon moi du moins, réclament un prompt examen de la part des chimistes.

1° L'action du potassium sur l'alcool, l'éther sulfurique, et les éthers formés par des hydracides.

2° L'action de la potasse et des alcalis en général, sur l'alcool et l'éther sulfurique.

3° La recherche de combinaisons formées par les hydracides, correspondant à l'acide sulfovinique et aux sulfovinates.

4° Une recherche analogue pour l'acide nitrique, l'acide arsenique, et en général pour les acides minéraux puissans, qu'ils aient ou non la propriété d'éthérifier l'alcool.

5° Même question en ce qui concerne les acides organiques.

6° Chercher à produire l'éther carbonique, pour le comparer au sucre proprement dit.

7° Étudier de nouveau l'huile de vin pesante, et l'huile de vin légère, ainsi que les cristaux que cette dernière produit.

8° Étudier l'action de l'ammoniaque sur l'huile de vin pesante.

9° Chercher à produire l'éther sulfureux, l'éther nitrique proprement dit, l'éther hydrofluorique, etc.

10° Obtenir les combinaisons du soufre, du phosphore, analogues à la liqueur des Hollandais.

CHAPITRE IX.

ACTION *du chlore, du brôme et de l'iode sur l'alcool. — Chloroforme, Bromoforme, Iodoforme; Chloral et Bromal. — Produits huileux formés par le chlore avec l'alcool et l'éther.*

3250. L'action du chlore, du brôme ou de l'iode, sur l'alcool, peut donner naissance à deux sortes de produits que nous allons examiner ici, quoiqu'ils sortent évidemment de la série de l'hydrogène bicarboné.

Quand l'action du chlore ou du brôme s'exerce directement sur l'alcool pur, on obtient les corps connus sous les noms de *chloral* ou de *bromal*. L'iodal n'est pas connu, non plus que le sulfal, le phosphal et autres composés analogues qu'il serait curieux de produire.

Le chloral se forme en vertu des règles de substitution, qui ont été déjà posées. Il se représente par de l'oxide de carbone et un autre corps que nous allons désigner sous le nom de chloroforme. Il en est de même du bromal, qui se représente par de l'oxide de carbone et du bromoforme.

Le *chloroforme* peut s'obtenir, non plus en faisant agir directement le chlore sur l'alcool, mais en mettant ces deux corps en contact par l'intermédiaire d'une base, ou bien encore en faisant agir cette base sur le chloral. Sa composition est précisément la même que celle de l'acide formique anhydre, en supposant que l'oxigène de cet acide serait remplacé par du chlore. Il existe deux autres combinaisons analogues : le *bromoforme* et l'*iodoforme*. On parviendra certainement à former le sulfoforme, le phos-

phoforme et autres produits de même nature. Les trois corps déjà connus qui font partie de ce groupe possèdent une saveur sucrée et se convertissent sous l'influence des alcalis hydratés en formiates et chlorures, bromures ou iodures.

CHLOROFORME.

Soubeiran, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 48, p. 131.
Liebig, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 49, p. 146.
J. Dumas, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 56, p. 113.

3251. Dans ces dernières années, MM. Soubeiran et Liebig ont découvert, à peu près en même temps, une combinaison éthérée fort remarquable, qui se produit facilement en distillant de l'alcool avec du chlorure de chaux dissous dans l'eau.

Le chloroforme se présente sous forme d'un liquide très-dense, limpide et transparent comme l'eau. Son odeur et ses propriétés physiques ont quelque analogie avec celles de l'huile des Hollandais; mais il est plus dense, et son point d'ébullition moins élevé.

Sa densité, à 18° cent., est de 1,480; il bout à 60°,8. La densité de sa vapeur est égale à 4,2.

Le chloroforme n'est point inflammable. Cependant, en mettant dans la flamme de l'alcool une baguette de verre qui en a été humectée, on remarque une flamme jaune et fuligineuse. L'huile du gaz oléfiant s'enflamme facilement dans les mêmes circonstances, et brûle avec une flamme grande et lumineuse, dont le bord inférieur se trouve toujours coloré en vert.

Si on fait passer le chloroforme en vapeurs sur du fer ou du cuivre métalliques portés au rouge, il se décompose entièrement. On obtient un chlorure métallique recouvert de charbon, mais point de gaz inflammable, d'après

M. Liebig ; ce qui paraît difficile à expliquer. En conduisant sa vapeur à travers un tube de verre, chauffé au rouge obscur, on obtient une très-petite quantité de gaz, dont une partie est absorbée par l'eau, et l'autre s'enflamme et brûle avec une flamme verte. La surface intérieure du tube devient noire et se couvre d'une multitude de cristaux blancs filamenteux, qui, à en juger par leur odeur, ont une grande ressemblance avec le chlorure de carbone solide de M. Faraday.

Il est décomposé par la chaux au rouge faible, et on n'obtient aucune trace de gaz inflammable. A une température plus élevée, on obtient du gaz oxide de carbone, dont la formation est due à la réaction du charbon déposé sur le carbonate de chaux produit.

Le chloroforme n'est point décomposé par le potassium. Aussi peut-on le distiller sur ce métal, sans qu'il s'y manifeste la moindre altération. Cependant on remarque que le potassium se couvre, au commencement de cette opération, de quelques bulles de gaz hydrogène, qui paraissent s'augmenter en portant le liquide à l'ébullition. Chauffé dans la vapeur du chloroforme, le potassium s'enflamme avec explosion. Il se forme du chlorure de potassium et du charbon qui se dépose.

Il n'est pas facilement décomposé par les alcalis hydratés ou dissous ; on verra plus loin, en effet, qu'il se produit à l'aide de ces corps dans la décomposition du chloral. Cependant, sous l'influence d'une ébullition prolongée, le chloroforme finit par se convertir en chlorure et en formiate, en décomposant l'eau ou la base.

L'alcool et l'éther le dissolvent facilement, mais l'eau le précipite de ces dissolutions. Il dissout du phosphore, du soufre et de l'iode, corps qui n'exercent sur lui aucune action décomposante.

On obtient cette nouvelle combinaison en distillant un mélange de chloral, composé qui sera décrit plus loin,

avec du lait de chaux, de la potasse ou de l'eau de baryte. On recueille un liquide très-dense, limpide et transparent. On l'agite à plusieurs reprises avec de l'eau pure; et, après avoir enlevé la plus grande partie de l'eau avec une pipette, on ajoute, à ce qui reste, six ou huit fois son volume d'acide sulfurique concentré. On agite vivement, on laisse reposer et on décante le chloroforme qui surnage l'acide. Enfin, on le distille au bain-marie avec de la baryte, dans un appareil bien sec. De cette manière, on obtient le chloroforme pur et privé d'eau.

On peut se procurer facilement ce corps, et en grande quantité, en distillant de l'alcool très-étendu d'eau, avec du chlorite de chaux. Pour une livre de chlorite de chaux et 3 livres d'eau, on prend 2 à 3 onces d'esprit de vin. Comme, par la distillation, la masse se boursoufle beaucoup, il faut choisir une cornue assez grande. On obtient un poids de chloroforme égal à celui de l'alcool employé.

On peut l'obtenir de même, et en plus grande quantité encore, en distillant de l'acétone avec du chlorite de chaux dans les mêmes circonstances.

L'analyse donne pour la composition du chloroforme la formule suivante :

C^4	153,04	—	10,[illegible]4
H^2	12,50	—	0,83
Ch^6	13[illegible]7,96	—	88,93
	1463,50		100,00

Ces résultats s'accordent avec la densité de sa vapeur. On a, en effet,

4 vol. carbone	=	1,6864
2 vol. hydrog.	=	0,1376
6 vol. chlore	=	14,6300
		16,4[illegible]40

$$\frac{16,4[illegible]40}{4} = 4\ 113$$

BROMOFORME.

J. Dumas, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 56, p. 113.

3252. On obtient aisément, avec le brôme, une combinaison analogue au chloroforme. Pour la préparer, on forme du bromure de chaux, et on le traite par l'alcool ou par l'acétone, précisément comme si l'on agissait sur le chlorure de chaux. Les phénomènes sont les mêmes, et l'on obtient également une liqueur huileuse pesante.

Celle-ci, agitée avec de l'acide sulfurique, gagne, par le repos, le fond du vase; car elle est plus lourde que l'acide sulfurique concentré. On la soutire avec une pipette, et on la rectifie par la distillation. Mise en contact avec du chlorure de calcium fondu, elle abandonne l'eau ou l'alcool qu'elle aurait pu conserver. Le chlorure de calcium fondu surnage, la liqueur étant plus dense que lui. Il faut donc agiter de temps en temps, et prolonger le contact.

Comme cette matière est moins volatile que le chloroforme, elle est bien plus facile à convertir en bromure de potassium et en formiate de potasse, par la simple ébullition avec une dissolution de cet alcali.

Le bromoforme contient :

C^4	=	153,04	—	4,93
H^2	=	12,50	—	0,40
Br^6	=	2934,90	—	94,67
		3100,44		100,00

IODOFORME.

Sérullas, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 20, p. 163; t. 22, p. 172; t. 22, p. 222; et t. 28, p. 56.
J. Dumas, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 56, p. 113.

3253. Il existe un corps analogue aux deux précédens

que M. Sérullas avait obtenu, dès long-temps, en traitant l'iode dans des circonstances semblables à celles qui ont été énoncées plus haut.

L'iodoforme est solide ; il cristallise en petites paillettes nacrées, d'un jaune de soufre. Il est friable et doux au toucher. Il exhale une odeur safranée. Il n'a pas de saveur, mais sa dissolution alcoolique possède une saveur sucrée. A une température peu élevée, insuffisante pour charbonner le papier, il se décompose en iode, acide hydriodique et charbon. Il est peu soluble dans l'eau ; il se dissout assez bien dans l'alcool, d'où il est précipité par l'eau.

On l'obtient en versant une solution alcoolique de potasse ou de soude dans une solution alcoolique d'iode, jusqu'à ce que celle-ci soit décolorée. On évapore la liqueur à sec et on lave le résidu à l'eau froide qui entraîne tout l'iodure de potassium ou de sodium et qui laisse l'iodoforme. Celui-ci étant dissous dans l'alcool bouillant, cristallise ensuite par le refroidissement.

L'iodoforme, chauffé avec une dissolution de potasse, entre en fusion, et semble se volatiliser en partie pendant l'ébullition. La liqueur renferme beaucoup d'iodure de potassium et du formiate de potasse.

Si on essaie de le chauffer dans une cloche courbe, à moitié remplie d'azote sec et pur, avec un peu de potassium, celui-ci fond, devient incandescent, et détermine une explosion violente.

Les résultats de son analyse conduisent à la formule suivante :

C^4	=	153,04	—	3,12
H^2	=	12,50	—	0,26
Io^6	=	4730,58	—	96,62
		4904,04		100,00

CHLORAL.

LIEBIG, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 49, p. 146.
J. DUMAS, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 56, p. 113.

3254. C'est sous ce nom, qui rappelle seulement ceux du chlore et de l'alcool, que M. Liebig désigne un des produits qu'on obtient par l'action du chlore sur l'alcool.

Ce composé se présente comme un liquide clair et transparent, sans couleur, gras au toucher, qui tache le papier à la manière des huiles grasses; mais ces taches disparaissent en peu de temps.

Sa densité, à 18°, est 1,502. Il bout à 94° C., et distille sans éprouver d'altération. La densité de sa vapeur est égale à 5,0 environ.

Son odeur est pénétrante, provoque le larmoiement. Sa saveur est comme nulle, ou un peu grasse. A l'état anhydre, il est très-caustique, surtout quand la peau se trouve exposée à sa vapeur bouillante. Il se dissout dans l'eau facilement, en grande quantité et sans résidu. En laissant tomber quelques gouttes de ce corps dans l'eau, il se précipite à l'instant au fond du vase, sous forme d'un liquide oléagineux; mais, en chauffant légèrement, ces gouttes se dissolvent de suite. La dissolution du chloral dans l'eau n'a point de saveur prononcée, mais l'odeur caractéristique se retrouve de suite, lorsqu'on chauffe la dissolution. Le liquide ne possède pas de réaction acide. En y versant du nitrate d'argent, il n'y a point de précipité de chlorure d'argent. Lors même que la dissolution concentrée du chloral dans l'eau est soumise à l'ébullition avec de l'oxide rouge de mercure, on n'observe aucun changement.

Si, au lieu de chauffer doucement le chloral avec de l'eau, on le met en contact avec quelques gouttes de ce liquide, il s'y combine de suite par l'agitation, avec

production de chaleur. Quelques instans après, cette combinaison se prend en une masse blanche cristalline.

En versant quelques gouttes de chloral dans un flacon sec, les parois du vase se couvrent bientôt d'une multitude de cristaux déliés, groupés en étoiles, et qui se croisent dans tous les sens. Pour cela, l'air doit être un peu humide; car, si le vase et l'air sont parfaitement secs, il ne se produit rien.

Ces cristaux, mis en contact avec de l'eau, s'y dissolvent par la chaleur sans laisser de résidu. Cette dissolution contient du chloral, qui n'a subi dans cette cristallisation aucune altération. On doit regarder ces cristaux comme un hydrate de chloral.

Quand le chloral n'est pas parfaitement pur, et qu'il contient un peu d'eau, il devient trouble après quelques jours, et laisse déposer un corps blanc que nous appellerons *chloral insoluble*. Celui-ci se forme plus facilement, quand on abandonne le chloral à lui-même sur de l'acide sulfurique du commerce.

Le chloral dissout l'iode, le brôme, le phosphore et le soufre. Il les dissout facilement à l'aide de la chaleur. L'iode, lui communique une couleur pourpre très-riche.

Les oxides métalliques anhydres n'ont pas d'action sur le chloral. On peut le distiller sur de l'oxide de cuivre, de magnésie ou de mercure, sans qu'il éprouve la moindre altération. Il se comporte de la même manière avec la chaux, la baryte et la strontiane anhydres. Mais, en distillant le chloral avec ces derniers oxides, ce liquide doit être en excès; car, chauffés seulement jusqu'à la température de l'eau bouillante dans la vapeur du chloral, ces oxides le décomposent instantanément.

En faisant passer de la vapeur de chloral sur de la chaux ou de la baryte anhydres et chauffées, ces bases deviennent incandescentes. Il se dégage de l'oxide de carbone; il se forme un chlorure métallique imprégné d'un char-

bon léger. Il arrive très-souvent, qu'en rectifiant du chloral sur de la baryte ou de la chaux, au moment où le liquide ne couvre plus le résidu, toute la masse s'échauffe, au point de devenir rouge, et reste long-temps dans cet état d'incandescence. On obtient alors pour résidu beaucoup de chlorure de barium ou de calcium mêlés avec une matière brune. Il passe à la distillation une huile colorée qui n'est plus du chloral.

La vapeur du chloral, en passant sur du fer ou du cuivre portés au rouge, les change en chlorures métalliques. On les trouve couverts d'une couche d'un charbon poreux brillant.

Quoique les bases alcalines à l'état anhydre ne décomposent le chloral qu'à l'aide de la chaleur, et seulement lorsqu'elles agissent sur sa vapeur, leur action devient tout autre sous l'influence de l'eau.

Ces oxides alcalins décomposent le chloral à l'état d'hydrate, ou dissous dans l'eau, avec la plus grande facilité et avec dégagement de chaleur. Dans cette décomposition, on ne remarque ni changement de couleur ni dégagement de gaz. Il se produit du chloroforme qui se sépare, du formiate qui se dissout, et en même temps un peu de chlorure provenant de la destruction d'une portion du chloroforme.

L'acide nitrique paraît sans action sur lui, même à chaud. On peut le faire bouillir dans le chlore gazeux, ou l'exposer au soleil dans un flacon rempli de chlore, sans qu'il éprouve d'altération. Il se colore seulement en jaune, dès qu'il a le contact du chlore, en dissolvant un peu de gaz.

3255. La manière la plus sûre d'obtenir le chloral pur consiste à soumettre l'alcool absolu à l'action du chlore sec. On se fera facilement une idée des précautions à prendre, quand je dirai que, pour traiter un demi-kilogramme d'alcool, il faut au moins douze cent litres de chlore, et

qu'il se forme environ quinze cent litres d'acide hydrochlorique gazeux.

On prépare le chlore au moyen du peroxide de manganèse, du sel marin et de l'acide sulfurique. Le ballon qui sert à le produire ayant quinze ou vingt litres de capacité, peut recevoir de suite les matières nécessaires à la production de la totalité du chlore, de sorte qu'on n'a plus besoin que d'y ajouter l'acide sulfurique à mesure du besoin.

Le chlore gazeux est reçu dans un premier flacon de Woulf vide, où il se refroidit et laisse déposer une partie de son humidité. Il passe ensuite dans un second flacon qui renferme du chlorure de calcium, puis dans un troisième flacon vide et sec, destiné à recevoir l'alcool s'il survenait une absorption pendant la durée de l'expérience.

Le chlore arrive enfin dans un ballon, qui contient l'alcool, et se dégage au fond de celui-ci. Le ballon porte un tube, qui dirige les vapeurs d'acide hydrochlorique dans une bonne cheminée.

On excite vivement le courant de chlore qui d'abord est totalement converti en acide hydrochlorique. Dès que la conversion se ralentit, l'alcool se colore en jaune. Alors, on met quelques charbons au dessous du ballon, et bientôt la couleur disparaît. A partir de ce moment, il faut tenir l'alcool tiède, et élever de plus en plus la température, tout en continuant un courant de chlore rapide jusqu'à ce que le liquide, presque bouillant, n'agisse plus sur le chlore qui le traverse.

En douze heures, on peut convertir en chloral deux cents grammes d'alcool. En opérant sur cinq ou six cents grammes, l'expérience exige deux ou trois journées.

La liqueur qui reste dans le ballon est mêlée avec deux

ou trois fois son volume d'acide sulfurique concentré. Le mélange introduit dans une cornue, est immédiatement soumis à une distillation ménagée. Dès la première impression du feu, le chloral se rassemble à la surface de l'acide, sous la forme d'une huile limpide et très-fluide, qui se volatilise rapidement. Un peu avant que la couche huileuse ait entièrement disparu, on arrête l'opération.

Le produit volatil obtenu, est mis dans un ballon avec un thermomètre. On le fait bouillir jusqu'à ce que son point d'ébullition s'élève à 94 ou 95°. Il est d'abord plus bas, mais bientôt il arrive à ce terme et s'y fixe.

La liqueur restante doit être redistillée avec de l'acide sulfurique concentré, puis soumise de nouveau à l'ébullition.

Enfin, on introduit le produit dans une cornue où on a mis un peu de chaux éteinte, puis récemment calcinée au rouge. On distille au bain d'eau saturée de sel marin, et l'on a le chloral pur, ou à bien peu de chose près.

Dans la purification du chloral, l'acide sulfurique est employé pour séparer l'alcool qui aurait échappé à l'action du chlore. Il retient cet alcool ou le transforme en éther sulfurique. Il s'empare d'ailleurs de l'eau qui accompagnait le chloral brut. En faisant bouillir le chloral traité par l'acide sulfurique, on en sépare de l'acide hydrochlorique, ou de l'éther sulfurique, ou même, à la rigueur, de l'alcool, s'il en restait. Enfin, en le rectifiant sur la chaux vive, on s'empare de l'acide hydrochlorique restant; et, pourvu que la température soit ménagée, le chloral hydraté reste dans la cornue, car son point d'ébullition est plus élevé que celui du chloral anhydre.

Il faut éviter l'emploi d'un excès de chaux, ainsi qu'on l'a vu plus haut. En effet, dès que la matière est presque entièrement volatilisée, et que la chaux se trouve en

présence de la vapeur du chloral, il s'établit une réaction des plus vives. La chaux devient incandescente, et tout le chloral se trouve détruit et remplacé par une huile jaunâtre qui se volatilise. Il se fait du chlorure de calcium, et une matière brune qui reste avec lui dans la cornue.

Quand on a du chloral anhydre, il suffit de le mêler avec son volume d'eau pour obtenir le chloral hydraté. Il se dissout avec chaleur, et la liqueur évaporée dans le vide, ou même à l'air, fournit une belle cristallisation de chloral hydraté.

3256. Les divers résultats de mes analyses donnent pour la formule du chloral anhydre, $C^8 H^2 Ch^6 O^2$, qui fournit les rapports suivans :

C^8	306,08	—	16,6
H^2	12,50	—	0,7
Ch^6	1327,92	—	71,9
O^2	200,00	—	10,8
	1846,50		200,0

En calculant, d'après la même formule, la densité de la vapeur du chloral, on trouve les nombres suivans :

C^8	—	3,3744
H^2	—	0,1376
Ch^6	—	2,2052
O^2	—	14,5296

$$\frac{20,2468}{4} = 5,061.$$

Nous avons vu que le chloral, en présence d'une base, comme la potasse, la soude, la baryte, etc., et même l'ammoniaque liquide, se convertit, sous l'influence de l'eau, en chloroforme et en acide formique. Sa formule

explique parfaitement cette réaction. En effet, le chloral se représente par du chloroforme et de l'oxide de carbone à volumes égaux; et l'on sait que l'oxide de carbone, en s'unissant à l'eau, peut constituer de l'acide formique.

La réaction du chloral, en pareil cas, se représenterait de la manière suivante :

$$C^8\,O^2\,H^2\,Ch^6 + H^2\,O = C^4\,H^2\,O^3 + C^4\,H^2\,Ch^6.$$

Mais, comme le chloroforme lui-même peut donner naissance à un chlorure métallique et à un formiate, en présence d'une solution alcaline bouillante, on conçoit qu'une portion de ce corps sera décomposée précisément de cette manière, et d'autant plus, qu'elle se trouve exposée à l'état naissant à l'action de la base. De là une nouvelle quantité de formiate, et une certaine quantité de chlorure.

3257. *Chloral hydraté*. J'ai dit, plus haut, que le chloral se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur, et que la dissolution, exposée au vide sec, s'y concrète en une masse blanche cristallisée. On obtient le même résultat par une évaporation spontanée à l'air. Le chloral cristallise alors plus régulièrement, et affecte la forme rhomboïdale. Il ne faut pas laisser ce produit à l'air trop long-temps, car il s'y volatilise à la manière du camphre commun.

Les analyses donnent, pour la composition du chloral hydraté, la formule suivante, qui est fort simple, $C^8\,H^2\,Ch^6\,O^2 + H^4\,O^2$, où l'on suppose chaque volume de chloral combiné avec un volume de vapeur aqueuse.

D'après cette composition, on voit que le chloral hydraté peut se représenter par de l'acide hydrochlorique et de l'oxide de carbone, mais rien n'indique que les élémens y soient combinés sous cette forme, et tout prouve,

au contraire, que c'est une simple combinaison de chloral et d'eau.

En effet, la densité de sa vapeur s'est trouvée égale à 2,76. Or, si on prend la densité du chloral hydraté et celle de la vapeur aqueuse à volumes égaux, on trouve :

1 vol. chloral	5,061
1 vol. vapeur d'eau	0,620
	5,681

$$\frac{5,681}{2} = 2,840$$

Ainsi, le chloral hydraté se compose d'un volume de chloral anhydre et d'un volume de vapeur d'eau, sans condensation.

3258. *Chloral insoluble.* Sous ce nom, M. Liebig désigne une substance singulière qui se forme quand on abandonne le chloral à l'action de l'acide sulfurique concentré à la température ordinaire. On l'obtient, en mettant dans un flacon à l'émeri, du chloral pur avec cinq ou six fois son volume d'acide sulfurique du commerce ; le flacon bien bouché, est abandonné à lui-même pendant vingt-quatre heures. Au bout de ce temps, le chloral se trouve converti en une substance blanche opaque et assez ferme. Au bout de quelques jours, on délaie le tout dans l'eau, en ayant soin de broyer la matière, pour en rendre le lavage plus facile ; on passe le tout sur un filtre, qu'on lave à l'eau bouillante, tant que la liqueur paraît acide. La poudre blanche restée sur le filtre, séchée à l'air, possède une odeur faible éthérée particulière.

Ce produit présente quelques propriétés singulières. Il est à peu près insoluble dans l'eau, même bouillante. L'alcool, l'éther ne le dissolvent pas non plus. Distillé avec de l'acide sulfurique concentré, il se comporte comme le chloral lui-même, et donne un liquide incolore possédant toutes les propriétés du chloral. Après quelques

jours, suivant M. Liebig, ce liquide reprend de lui-même l'état du corps blanc, et devient solide et insoluble. Cependant, dans cette distillation, il paraît s'en décomposer une petite partie, car l'acide sulfurique noircit, et le produit de la distillation contient de l'acide hydrochlorique. Si on chauffe le corps blanc dans une cornue, au bain d'huile, à 150 ou 200°, on le voit se sublimer sans fondre, le produit volatilisé est néanmoins liquide et cristallise à la manière du chloral hydraté.

Le chloral insoluble renferme.

Carbone	17,75
Hydrogène	1,10
Chlore	67,74
Oxigène	13,41
	100,00

Ces nombres conduisent à la formule suivante :

C^{24}	918,2	—	17,62
H^{8}	50,0	—	0,96
Ch^{16}	3541,1	—	67,98
O^{7}	700,0	—	13,44
	5209,3		100,00

En comparant cette formule avec celle du chloral, on voit qu'elle se représente par trois atomes de chloral, qui auraient perdu deux atomes de chlore et gagné deux atomes d'eau. Ce qui suffit bien pour donner une raison de la formation de ce composé : mais ce qui est loin de satisfaire pleinement sur ce point, et encore moins en ce qui touche sa nature intime qui reste ignorée.

3259. Si nous revenons maintenant sur l'ensemble des résultats qui précèdent, nous voyons qu'il est facile de représenter, non-seulement toutes les réactions qui s'y trouvent

examinées, mais encore beaucoup d'autres qui, au premier abord, en paraissaient peu rapprochées.

Quand on soumet l'alcool à l'action du chlore, en épuisant l'action du gaz, on voit que l'alcool conserve son carbone intact, son oxigène tout entier, et qu'il perd dix atomes d'hydrogène sur douze, en gagnant six atomes de chlore. La réaction exige.

4 vol. alcool. = { 4 vol. hydrog. carbon. = $C^8 H^8$
                  4 vol. vapeur d'eau = $H^4 O^2$

6 vol. de chlore.

Elle fournit en définitive.

20 vol. d'acide hydrochlorique = $C^{19} H^{10}$
4 vol. de chloral = $C^8 O^2 H^2 Ch^6$.

Ainsi, en définitive, chaque volume d'alcool donne un volume de chloral.

En étudiant attentivement ces résultats, on voit, en outre, que les dix volumes d'hydrogène enlevés à l'alcool ont été employés par six volumes de chlore seulement. Or, quand je me suis occupé de ces analyses, je savais, par des expériences relatives à l'action du chlore sur l'essence de térébenthine, que chaque volume d'hydrogène enlevé, était remplacé par un volume égal de chlore, phénomène que j'ai considéré déjà d'une manière plus générale, sous le titre de *Théorie des substitutions* (2957). Je devais donc m'attendre que les dix volumes d'hydrogène perdus par l'alcool y seraient remplacés par dix volumes de chlore, ce qui n'a pas eu lieu.

La cause de cette différence est facile à saisir. L'alcool peut être représenté par de l'eau et de l'hydrogène carboné, et dès que l'on admet que le chlore agit sur l'hydrogène de l'eau tout autrement que sur l'hydrogène de

l'hydrogène carboné, on tient la clef de l'anomalie apparente que l'on vient de signaler.

On concevra, d'après cette distinction, que le chlore et l'alcool représentent ici véritablement de l'hydrogène carboné, de l'eau et du chlore. Ces corps mis en présence, on concevra de même que le chlore déterminera la décomposition de l'eau, s'emparera de l'hydrogène, pour former de l'acide hydro-chlorique et laissera à l'hydrogène carboné la faculté de s'unir à l'oxigène de l'eau. On aura ainsi :

$$C^8 H^{12} O^2 + Ch^4 = C^8 H^8 O^2 + Ch^4 H^4.$$

Mais la formule $C^8 H^8 O^2$, n'est autre chose que celle de l'éther acétique. Il était essentiel de vérifier si, en effet, la production de cet éther pouvait avoir lieu sous cette influence.

On a pris un flacon renfermant trois litres de chlore sec et on y a versé 6 grammes d'alcool, ce qui correspond à peu près aux proportions indiquées par la formule. Le flacon s'est échauffé fortement, le chlore a disparu en peu de temps, et la liqueur versée dans une cornue avec un excès de craie, s'est séparée en deux couches, dès la première impression de la chaleur. L'une d'elles, légère, très-fluide et éthérée, s'est distillée entièrement au bain marie; elle était parfaitement neutre et possédait au plus haut degré les caractères de l'éther acétique.

En mettant dans de l'alcool, de la chaux par portions, à mesure que le courant de chlore les fait disparaître, on peut graduer l'action à volonté. On obtient ainsi de l'éther acétique en quantités plus grandes que par le moyen précédent.

Enfin, quand on prépare l'huile qui se forme par l'action du chlore sur l'alcool et qu'on a séparé celle-ci de la liqueur qui la surnage, il suffit de saturer cette liqueur

par la craie et de la distiller au bain-marie, pour y reconnaître la présence de l'éther acétique. Plusieurs chimistes en ont déjà signalé la présence dans ce dernier produit.

Ceci posé, on voit que sous l'influence de la première réaction du chlore, il peut se produire d'abord avec quatre volumes d'alcool, deux volumes d'éther acétique; l'alcool perdant quatre volumes d'hydrogène et produisant huit volumes d'acide hydro-chlorique, sans que le chlore s'unisse aux autres élémens de l'alcool.

A partir de ce point, qui marque la limite à laquelle toute l'eau de l'alcool a disparu, l'action du chlore rentre dans la règle indiquée plus haut. Il nous reste, en effet, $C^8 H^8 O^2$, qui, en perdant H^6, gagne précisément Ch^6, pour constituer les quatre volumes de chloral.

Ainsi, en divisant la réaction en ces deux époques, on aurait les rapports suivans :

$$C^8 H^8 + H^4 O^2 + Ch^4 = C^8 H^8 O^2 + Ch^4 H^4.$$
$$C^8 H^8 O^2 + Ch^{12} = C^8 H^2 Ch^6 O^2 + Ch^6 H^6.$$

Rapports, qui sont précisément tels que les eût indiqués la théorie qui consiste à regarder l'alcool comme étant formé de volumes égaux de vapeur d'eau et d'hydrogène carboné; ce qui me donne la conviction qu'en l'adoptant dans cet ouvrage, je réunis des faits certains par le point de vue le plus probable.

HUILE CHLORALCOOLIQUE.

BERTHOLLET, *Mém. de l'Acad. des Sc.*, 1785.
THÉNARD, *Mém. d'Arcueil*, t. 2, p. 147.
DESPRETZ, *Ann. de ch. et de phy.*, t. 21, p. 437.
VAN MONS, *Ann. de ch. et de phy.*, t. 34, p. 141.

MORIN, *Ann. de ch. et de phy.*, t. 43, p. 225.
LIEBIG, *Ann. de ch. et de phy.*, t. 49, p. 191.

3260. Le produit huileux résultant de l'action du chlore sur l'alcool, qu'on désigne indistinctement sous les noms d'éther chloré ou d'éther chlorique, a été obtenu pour la première fois par Schéele qui préparait ce corps par divers procédés; tantôt, il saturait l'alcool de gaz acide hydrochlorique et distillait la liqueur sur du peroxide de manganèse; tantôt, il distillait l'alcool pur avec de l'acide hydrochlorique et du peroxide de manganèse; tantôt, enfin, il faisait usage de sel marin, de peroxide de manganèse, d'alcool et d'acide sulfurique. Il obtenait par ces divers moyens une matière huileuse plus pesante que l'eau. Berthollet, et plus tard M. Thénard, ont repris l'étude de ce même corps qu'ils ont préparé en faisant passer du chlore lavé dans de l'alcool pur.

Depuis lors, un assez grand nombre de chimistes habiles se sont exercés sur ce sujet, sans rien ajouter à la connaissance des véritables propriétés de ce corps. Mais en examinant comparativement leurs résultats, on voit clairement que la réaction compliquée du chlore sur l'alcool donne naissance à plusieurs produits très-distincts, qu'il est fort difficile d'isoler et qui varient singulièrement selon que l'action du chlore a été plus ou moins prolongée.

J'ajouterai qu'en confondant les produits de l'action du chlore sur l'alcool avec ceux provenant de l'action du même corps sur l'éther sulfurique et sur l'hydrogène bi-carboné, on avait encore ajouté à la complication de ce sujet : il est évident, en effet, que ces actions sont distinctes et doivent être décrites séparément.

Lorsqu'on fait passer du chlore lavé et sec dans de l'alcool à 36°, ce gaz, au commencement de l'opération, est absorbé en totalité; la liqueur jaunit et s'échauffe

beaucoup ; pendant long-temps, il ne se dégage point d'acide hydrochlorique, probablement parce que l'alcool non attaqué retient ce gaz en dissolution. En continuant l'opération, on voit une couche huileuse se déposer au fond de l'éprouvette ; elle paraît d'autant plus lente à se former, que l'alcool est moins aqueux ; à cette époque, l'acide hydrochlorique se dégage, d'ailleurs, en abondance, et ce dégagement est favorisé par l'élévation de température provenant de la réaction.

On peut suspendre l'opération quand le tiers du liquide paraît formé de matière huileuse, si on a fait usage d'alcool à 36°.

En ajoutant de l'eau à la liqueur contenant cette matière huileuse, on en précipite une nouvelle quantité qui se dépose aussi au fond du vase ; on sépare le tout par décantation.

Ce produit rougit très-fortement le papier de tournesol et il est très-difficile de le neutraliser ; en vain essaie-t-on de l'agiter à diverses reprises avec de l'eau, en vain emploie-t-on pour le saturer, les alcalis caustiques, l'ammoniaque, son acidité résiste à toutes ces épreuves et reparaît bientôt quand elle semble détruite. Il est d'ailleurs profondément altéré par ces divers corps qui donnent naissance à une matière brune, floconneuse, ayant l'aspect de l'ulmine et qui a été remarquée par tous les chimistes qui se sont occupés de ce sujet.

Les carbonates alcalins ne produisent cette matière brune qu'à la longue ; mais ils ne neutralisent pas mieux ce produit.

Le seul procédé qu'on puisse employer pour détruire cette acidité, consiste à faire bouillir la matière huileuse précipitée par l'eau jusqu'à ce que son point d'ébullition devienne à peu près constant, ce qui a lieu vers 190°. La liqueur commence d'ailleurs à bouillir bien au dessous de 100°. Après cette ébullition, qui chasse tout l'acide

hydrochlorique, il ne reste guère qu'un sixième de la liqueur employée. L'huile ainsi obtenue possède une saveur fraîche et une odeur de menthe poivrée.

Comme cette huile présente des propriétés variables et qu'elle est très-altérable, avant qu'on l'ait traitée comme je viens de l'indiquer, il me semble inutile de rapporter ici les analyses faites sur l'huile impure; elles présentent des différences considérables dues à l'état de la matière ou à l'imperfection des méthodes analytiques.

En distillant l'huile brute avec du chlorure de chaux ou bien avec de l'acide hydrochlorique et du peroxide de manganèse, on obtient un produit qui semble plus neutralisable, mais qui est peut-être moins pur qu'avant. A la fin de ces distillations, on obtient toujours une substance blanche cristalline, fusible au dessous de 100° et évidemment nouvelle. Elle contient du chlore et ne se dissout pas dans l'eau.

Quand on distille l'huile, l'acide et le peroxide de manganèse, le mélange s'échauffe de lui-même; il se forme un produit d'un vert intense, qui se dissout. Bientôt, une effervescence se déclare, la teinte verte disparaît et il se dépose des flocons bruns. La température s'élève alors au point qu'il peut y avoir inflammation et même explosion. On l'évite par des affusions d'eau.

Tous ces phénomènes réclament un examen approfondi.

Quant à la question de savoir si réellement cette matière huileuse non rectifiée contient plusieurs produits distincts, elle ne peut être douteuse; car si on la distille au bain-marie, avec de l'eau et du carbonate de chaux, il passe un liquide assez riche en éther acétique qu'on peut en isoler au moyen du chlorure de calcium. La production de l'éther acétique dans cette circonstance a été remarquée par la plupart des auteurs qui se sont occupés de ce sujet.

Bien que le produit qui bout vers 190° et dont j'ai parlé plus haut, présente une composition qui m'a paru constante, je craindrais en la publiant ici de donner des résultats qui seraient corrigés par des expériences ultérieures. Je me contenterai de dire qu'il renferme du carbone, de l'hydrogène, du chlore et de l'oxigène; que ce dernier corps y est même en quantité considérable, ce qui change beaucoup les idées émises à son sujet par quelques chimistes.

CHAPITRE X.

ACTION *des nitrates d'argent et de mercure sur l'alcool*; FULMINATES; ACIDE FULMINIQUE.

HOWARD, *Nicholson's journ.*, t. 4, p. 173.
CRUIKSHANKS, *Bibl. britann.*, t. 14, p. 65.
BERTHOLLET, *Bibl. britann.*, t. 18, p. 259.
FOURCROY et THÉNARD, *Journ. des mines*, n° 70, p. 283.
BRUGNATELLI, *Gehlen A.*, t. 1, p. 665.
DESCOSTILS, *Ann. de chim.*, t. 62, p. 193.
FIGUIER, *Ann. de chim.*, t. 63, p. 104.
LIEBIG, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 24, p. 294.
GAY-LUSSAC et LIEBIG, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 25, p. 285.
AUBERT, PÉLISSIER et GAY-LUSSAC, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 42, p. 5.

3261. Quand on met en présence des nitrates d'argent ou de mercure, de l'alcool et de l'acide nitrique, il se forme à la chaleur de l'ébullition des sels particuliers d'argent ou

de mercure, auxquels on a donné le nom de *fulminates*. Ils renferment un acide distinct qui, par suite, a reçu le nom d'*acide fulminique*. Quoique l'analyse ait fait voir que l'acide fulminique peut se représenter par du cyanogène et de l'oxigène, ce qui en fait une espèce d'acide cyanique, il est à désirer que les chimistes respectent les noms d'acide fulminique et de fulminates; ils avertissent, par eux-mêmes, du péril redoutable auquel expose le maniement de ces préparations, qui on fait déjà tant de victimes.

Le fulminate de mercure a été découvert par Howard, dont les belles recherches sur les pierres météoriques et sur le raffinage du sucre ont excité si vivement l'attention des savans et des industriels à divers titres.

Ces substances avaient été l'objet de quelques analyses imparfaites, lorsque M. Liebig fit voir qu'elles renfermaient un acide commun, cause première de leur fulmination. Peu de temps après, MM. Gay-Lussac et Liebig en fixèrent la nature par des analyses très-précises.

Il résulte de celles-ci que les fulminates contiennent un acide, qui n'a pu être isolé, mais dont la composition se représente par

4 at. carbone	153,04	35,5
2 at. azote	177,02	41,1
1 at. oxigène	100,00	23,4
	430,06	100,0

Ou bien encore, par

2 at. cyanogène	330,06	76,6
1 at. oxigène	100,00	23,4
	430,06	100,0

Cet acide, ainsi qu'on l'a déjà remarqué, est donc isomérique avec l'acide cyanique proprement dit; mais il en diffère par toutes les propriétés.

Jusqu'à présent, on n'a pas pu isoler l'acide fulminique soit pur, soit hydraté. Toutes les fois qu'on cherche à le séparer des bases salifiables, par un acide plus puissant que lui, ses élémens se combinent dans d'autres rapports ou s'associent les élémens de l'eau, pour donner naissance à de nouveaux produits. Les oxacides le convertissent en acide hydrocyanique et en ammoniaque, résultat qui ne peut pas s'expliquer, si on n'admet la formation d'une troisième combinaison oxigénée qui n'a pas été reconnue. Les hydracides donnent naissance à de nouveaux acides, composés de cyanogène et du corps électro-négatif de l'hydracide. Ainsi, les acides hydrochlorique et hydriodique, produisent de l'acide hydrocyanique, et il reste en dissolution dans la liqueur un nouveau corps acide, composé de chlore ou d'iode avec du carbone, de l'azote et de l'hydrogène, dont les propriétés n'ont point été étudiées. L'hydrogène sulfuré ne produit pas d'acide hydrocyanique, mais un liquide acide dont les propriétés ont de l'analogie avec celles de l'acide hydrosulfocyanique. La plupart des expériences tendant à isoler l'acide fulminique ont été faites sur le fulminate d'argent.

Quand on traite le fulminate d'argent par une dissolution de potasse, de soude, de baryte, ou de chaux caustique, la moitié de l'oxide d'argent se précipite, et on obtient un sel plus soluble dans lequel l'alcali a pris la place de l'oxide d'argent précipité. La nouvelle combinaison est un sel double d'argent et de la nouvelle base. Lorsqu'on le traite par l'acide nitrique, celui-ci s'empare de la base la plus forte, et il se forme un précipité de bifulminate d'argent, doué, comme le fulminate neutre, de la faculté explosive. Cette propriété de donner naissance à des bisels et à des sels doubles, se retrouve dans les combinaisons de l'acide fulminique avec la plupart des bases.

Quand on chauffe les fulminates, qu'on les soumet

au choc ou au frottement, ils se décomposent en donnant lieu à une explosion violente et dangereuse.

3262. *Fulminate de mercure.* On l'obtient en dissolvant une partie de mercure pur dans douze parties d'acide nitrique à 38 ou 40°. On ajoute à la dissolution refroidie onze parties d'alcool de 0,85. Le mélange chauffé au bain-marie, entre en ébullition; on le retire du feu dès que la liqueur commence à se troubler. L'ébullition continue ensuite d'elle-même, et s'accroît au point que le liquide serait chassé hors du vase, si l'on n'y versait par portions de l'alcool en poids égal à celui déjà employé. La réaction est accompagnée d'un dégagement abondant de fumées blanches et épaisses formées de vapeurs d'acide nitrique, d'alcool ou d'éther hyponitreux; d'acide carbonique, d'azote et de divers oxides d'azote; elles renferment, en outre, des vapeurs mercurielles qui sont entraînées. Quand tout mouvement dans le liquide a cessé, on laisse refroidir la liqueur qui dépose encore du fulminate, on décante et on reçoit le fulminate sur un filtre. Il est d'un gris jaunâtre. Pour le débarrasser du mercure qui peut s'y trouver mêlé, on le dissout dans l'eau bouillante, et on lui fait subir plusieurs cristallisations; il prend alors la forme de petits cristaux dendritiques blancs, à éclat soyeux et doux au toucher. En évaporant l'eau-mère acide et les eaux-mères provenant des différentes cristallisations, on obtient une nouvelle quantité de ce sel.

Le fulminate de mercure produit une explosion très-violente quand on le chauffe jusqu'à 186°, ou qu'on le soumet à une forte percussion. L'étincelle électrique et les étincelles d'un briquet d'acier le font également détoner. Il en est de même du simple contact des acides sulfurique et nitrique concentrés. Pendant l'explosion, il se dégage du gaz acide carbonique et du gaz azote, et si le sel est humide, il se développe un peu d'ammoniaque. Howard essaya de l'employer comme poudre à tirer; mais l'explosion se fait en un espace de temps si court que le canon

du fusil crève dès que le projectile est mis en mouvement, phénomène qui se reproduit, du reste, avec toutes les poudres fulminantes.

Le fulminate de mercure a pour formule $HgO, C^4 Az^2 O$, que nous ramenons ici à ses élémens

4 at.	carbone	153,04	8,6
2 at.	azote	177,02	9,8
2 at.	oxigène	200,00	11,1
1 at.	mercure	1265,80	70,5
		1795,86	100,0

Il résulte de cette formule que lorsque cette matière détone, il ne peut se former que deux volumes d'acide carbonique et deux volumes d'azote. Il doit rester deux atomes de carbone pour résidu; le mercure fournissant lui-même de la vapeur qui se joint au gaz.

Ainsi, un gramme de ce fulminate donnerait 0,155 de gaz carbonique ou azote mesurés à 0° et 0,76. Au moment de l'explosion, ces gaz dilatés occupent au moins un espace double. La vapeur mercurielle, qui elle-même est alors gazeuse, forme un volume exactement égal à celui des gaz permanens. De sorte que, au moment de la détonation, ce fulminate donne autant de fluide élastique que la poudre à canon, quoiqu'il fournisse moitié moins de gaz permanens.

Ce fulminate servant de base aux amorces fulminantes, il est de quelque importance de tenir compte de la révivification du mercure qui a lieu au moment de l'explosion. En effet, si elle est sans inconvénient pour un chasseur isolé, il pourrait en être autrement pour un soldat en ligne, dont les habits resteraient imprégnés du mercure provenant de l'amorce de son voisin.

Quand on fait bouillir le fulminate de mercure avec un alcali caustique ou une terre alcaline, il se décompose, laisse déposer la moitié de la base et donne naissance à des sels doubles dans lesquels l'alcali remplace l'oxide de mercure précipité.

Le sel double à base de potasse, dont la préparation ne réussit pas toujours, se dépose en cristaux jaunes, qui affectent la forme d'étoiles, et qui détonent par l'action de la chaleur. Le sel cristallisé étant redissous, ne cristallise plus, et la liqueur devient laiteuse pendant le refroidissement. Très-souvent, on obtient à la place du sel cristallisé une poudre jaune qui ne fait pas explosion.

On obtient le sel à base d'ammoniaque en dissolvant le fulminate de mercure à l'aide d'une douce chaleur dans de l'ammoniaque caustique. Pendant le refroidissement le sel double se dépose; il est jaune, grenu, et détone avec violence. En faisant bouillir le mélange, on obtient une poudre jaune clair, qui ne fait pas explosion.

Les fulminates doubles à base de mercure ont été peu examinés. Nous insisterons un peu plus sur les sels analogues à base d'argent.

3263. Le fulminate de mercure est généralement employé maintenant pour les amorces des fusils à capsules, à cause de sa facile inflammation, et surtout en raison de son inaction sur le fer, qui se laisse rouiller par les mélanges fulminans qu'on avait essayés précédemment.

Ce fulminate sec détone aisément par le choc de fer sur fer, moins bien par celui de fer sur bronze, un peu moins par celui de marbre sur verre, marbre sur marbre ou verre sur verre. On est presque sûr, pourtant, dans ces divers cas, de déterminer l'explosion à chaque coup. On réussit difficilement avec fer sur plomb et point du tout avec fer sur bois.

Par le frottement, il s'enflamme encore, mais les matières se rangent dans un tout autre ordre. On réussit bien avec bois sur bois, puis marbre sur marbre, et enfin fer sur bois ou sur marbre. Le fulminate cristallisé détone plus aisément que le fulminate pulvérisé.

Humecté avec cinq centièmes d'eau, le fulminate de mercure perd beaucoup de son inflammabilité. Il dé-

tone cependant encore par le choc de fer contre fer; mais la partie choquée est la seule qui brûle; elle ne produit pas de flamme et ne transmet pas l'inflammation aux parties voisines. Le frottement de bois sur bois produit le même effet. Enflammé par un corps rouge, il fuse, comme la poudre à tirer, humectée à quinze pour cent.

Avec dix pour cent d'eau, le fulminate s'enflamme plus difficilement encore. Il disparaît pourtant par le choc de fer sur fer, mais sans bruit et sans flamme.

Avac trente pour cent d'eau, on n'éprouve plus que des détonations très-rares; elles ont lieu sous la molette de bois glissant sur le marbre où l'on broie le fulminate pour préparer les amorces. Cette détonation très-limitée est sans résultat fâcheux, même pour l'ouvrier qui manie la molette.

Comme on l'a dit plus haut, le fulminate de mercure agit au moment de son explosion sur tous les corps voisins, comme un mobile animé d'une vitesse extrême. Les poinçons en acier fondu, avec lesquels on presse cette poudre au fond des capsules de cuivre dans quelques fabriques, sont sillonnés par les explosions qui se font de temps en temps, quoique les gaz aient une issue facile sur les côtés du poinçon. Une arme quelconque serait bientôt détruite par l'usage d'une pareille poudre.

Voici d'ailleurs quelques résultats d'expériences qui avaient pour objet de constater les effets de l'explosion de ce fulminate.

30 grammes enflammés sur le fond d'un baril y ont fait un trou, comme un boulet lancé par une pièce de quatre.

25 grammes en détonant sur une planche posée à terre, l'ont réduite en pièces et ont fait un trou en terre.

25 grammes détonant sous un baril défoncé l'ont réduit en pièces.

Une chambre d'acier de trois millimètres cubes de ca-

pacité et dont les parois avaient trois millimètres d'épaisseur, a été souvent brisée par l'explosion du fulminate qu'elle renfermait.

25 grammes de fulminate en détonant à l'air libre, ont communiqué l'inflammation à une autre portion placée à cinq centimètres de distance, mais une seconde dose déposée à douze centimètres n'a pas détoné.

Quand on fait détoner une traînée de fulminate recouvert d'une traînée de poudre, cette dernière est projetée, sans éprouver la moindre combustion. Si on enflammait la poudre la première, elle déterminerait bientôt la détonation du fulminate, qui disperserait le reste de la poudre, sans lui donner le temps de s'enflammer. Tous ces effets tiennent à la rapidité de la détonation du fulminate et en donnent une espèce de mesure.

Quant à la force développée par l'explosion du fulminate de mercure, elle est bien plus grande que celle de la meilleure poudre. On s'est assuré, par exemple, qu'en détonant sous une masse creuse de cuivre, elle l'élève à une hauteur quinze ou trente fois plus grande.

Ces diverses expériences expliquent assez les épouvantables effets observés dans les explosions qui ont détruit plusieurs des manufactures qui s'occupent en France de la préparation des amorces fulminantes. Quelques livres de matière qui détonent suffisent pour anéantir une usine. On doit donc obliger les fabricans à diviser les ateliers au point d'isoler chaque ouvrier ; à porter le même genre de précaution dans l'emmagasinage des amorces fabriquées, qui devraient être déposées par petites doses dans des magasins distincts et séparés par des intervalles convenables ; enfin, de placer ce système loin de toute habitation. D'autres précautions devraient être prises encore pour le transport de ces amorces, qui finira par occasioner quelque grave accident, si on n'y prend garde.

3264. Le fulminate de mercure forme toujours la base des amorces, mais il est employé tantôt pur, tantôt mêlé de poussier de poudre, tantôt mêlé simplement de nitre. Ces additions ont pour objet d'affaiblir la rapidité de l'explosion, et de rendre ainsi l'amorce propre à propager l'inflammation plus loin. On met alors six parties de pulvérin, au plus, pour dix de fulminate. Mais, d'après ce que l'on a dit plus haut, il est clair que le fulminate pur, en détonant, laisse la moitié de son charbon pour résidu, et qu'en conséquence le nitre est le seul des élémens de la poudre qui soit bien utile; il sert à brûler ce charbon. Voilà, sans doute, ce qui a conduit quelques fabricans à mêler leur fulminate de nitre.

D'autres repoussent ces mélanges et les regardent comme dangereux, en ce qu'au moment où on les exécute, il s'exerce entre les parcelles des deux corps un frottement qui peut occasioner l'explosion.

Les amorces les plus ordinaires sont celles qui sont connues sous le nom d'amorces à capsules; elles renferment environ seize milligrammes de fulminate. Il s'en prépare d'autres qu'on nomme amorces cirées; ce sont des pilules renfermant environ trente-trois milligrammes de fulminate incorporé avec de la cire.

Avec un kilog. de mercure, traité par le procédé déjà indiqué, on obtient un kilog. 1/4 de fulminate, qui peut fournir environ quarante mille amorces à capsules.

On le laisse déposer; on met les eaux-mères de côté; on le lave deux ou trois fois par décantation, puis on le laisse sécher. Comme il est en partie à l'état de cristaux, on le tamise dans quelques usines pour séparer ces cristaux de la poudre; et cette opération, qui devrait être proscrite, est souvent la cause des explosions, qui les détruisent. Nous avons vu que le fulminate détone en effet très-facilement, par le frottement.

Ailleurs, on le met tel qu'on l'obtient et par petites

doses sur une table en marbre ; on l'humecte à trente pour cent d'eau ; on ajoute le pulvérin ou le nitre, et on broie le tout avec une molette en bois, de manière à former une pâte que l'on distribue dans les capsules.

3265. *Fulminate d'argent*. Pour l'obtenir, on met dans un matras de demi-litre quarante-cinq grammes d'acide nitrique à 38 ou 40° de Baumé et une pièce d'argent de demi-franc. Quand l'argent est dissous, on verse la liqueur dans soixante grammes d'alcool à 85° de l'alcoomètre, et on porte le mélange à l'ébullition. Il se trouble bientôt et commence à déposer du fulminate d'argent. On éloigne aussitôt le matras du feu et on ajoute par fractions soixante grammes d'alcool pour diminuer l'ébullition, qui continue d'elle-même.

Quand elle a cessé, on laisse refroidir, on jette le fulminate sur un filtre, et on le lave à l'eau distillée, jusqu'à ce qu'elle n'entraîne plus d'acide. Le fulminate d'argent est alors blanc et pur.

On étale le filtre sur une assiette chauffée à la vapeur d'un bain-marie. En quelques heures, le sel est sec. Son poids est égal à celui de l'argent employé.

Le fulminate d'argent ne détone pas à 100°, ni même à 130° ; mais le plus léger frottement entre deux corps durs suffit pour le faire détoner, même quand il est délayé dans l'eau, et à plus forte raison quand il est sec, et surtout enfin quand il est sec et chaud. Il faut donc se servir de baguettes de bois tendre et de cuillers en papier dans sa préparation ou son maniement. On doit éviter d'en mettre dans la main, car il suffirait de la détonation de quelques décigrammes pour en causer la perte. Il faut éviter enfin d'en conserver et n'en faire que ce qu'on a l'intention d'employer de suite.

On l'obtient aussi par le moyen suivant indiqué par Brugnatelli. On met 50 grains de nitrate d'argeut fondu et réduit en poudre fine, dans un vase de verre spacieux, avec

une demi-once d'alcool tiède. On y ajoute ensuite une demi-once d'acide nitrique fumant qu'on met en une seule fois, la masse entre en ébullition, et dès que la poudre noire qui se trouve au fond du verre est devenue blanche, on ajoute de l'eau froide qui arrête subitement toute réaction. L'opération entière se fait en quelques minutes.

Le fulminate d'argent se présente en poudre cristalline; il ne rougit pas la teinture de tournesol; à l'air et à la lumière, il s'altère lentement, mais devient rouge et même noir à la longue. Il se dissout dans trente-six parties d'eau bouillante, et cristallise par le refroidissement de la liqueur en petites aiguilles blanches. Il possède une saveur métallique très-forte. Il est très-vénéneux et détermine à faible dose des convulsions mortelles. On a proposé de s'en servir pour empoisonner les souris.

Ce sel détone avec presque autant de violence que l'ammoniure d'argent et bien plus fortement que le mercure et l'or fulminans. Un quart de grain de fulminate d'argent jeté sur des charbons ardens, produit une détonation aussi forte qu'un coup de pistolet. Il fait explosion par l'étincelle électrique, par le frottement d'un corps rugueux, par la pression ou le choc d'un corps dur. Quand on le frappe avec un marteau ou qu'on le touche avec un tube humecté par de l'acide sulfurique concentré, il détone violemment. Lorsqu'il est chaud, ou bien quand il a été exposé aux rayons du soleil, il détone par le plus léger contact.

Une petite portion de ce sel placée sur une carte à jouer, détone fortement quand on chauffe celle-ci à la flamme d'une bougie.

Tout le monde connaît les petards au fulminate, devenus maintenant un jouet d'enfant. Leur préparation est facile. A l'aide d'une dissolution de gomme ou de colle, on fixe sur le bout de deux bandes de fort papier une

petite quantité de verre en poudre grossière dans un espace d'environ un quart de pouce. On répand un peu d'argent fulminant sur les bandes, tant au dessus de l'endroit où se trouve la poudre de verre que sur la place humectée par l'eau de gomme. Quand elles sont sèches, on en prend deux, on les place l'une sur l'autre en tournant les parties armées en dedans et de manière à ce qu'elles soient très-rapprochées, sans se toucher. On entoure le bout de chaque extrémité armée d'une enveloppe mince, qui le presse, mais sans l'empêcher de glisser sur l'autre bande. En tirant ensuite les bandes en sens opposé, la poudre fulminante détone par la friction qu'elle éprouve.

On fait aussi des cornets dans lesquels on met du verre en poudre avec un peu d'argent fulminant; quand on jette ces cornets avec force par terre, ou qu'on les presse avec le pied, ils font explosion. Ce jeu n'est pas sans danger, et le transport de ces joujoux offre des chances d'explosion qui doivent engager à ne pas les réunir en trop grande quantité.

Dans toute recherche relative au fulminate d'argent, il ne faut pas perdre de vue que si ce corps ne détone jamais quand il est exposé seul à 100 ou même 130°, il suffit de l'exposer au plus léger choc entre deux corps durs, même sous l'eau, pour qu'on soit exposé à le voir fulminer. On peut néanmoins le broyer dans une capsule de porcelaine, avec un bouchon de liége arrondi ou avec le doigt, après l'avoir mêlé avec quarante fois son poids d'oxide de cuivre. Ce mélange ne détone plus quand on le chauffe; on peut donc procéder à l'analyse du fulminate d'argent, tout comme s'il s'agissait d'une matière organique quelconque. On reconnaît facilement ainsi la quantité de carbone et d'azote qui existe dans ce sel.

Pour évaluer la quantité d'argent, il suffit de traiter ce sel par l'acide hydrochlorique; tout l'argent est converti en chlorure.

Pour reconnaître la nature des produits qui se forment quand on décompose le fulminate d'argent par la chaleur, il fallait trouver moyen de le décomposer sans explosion. On sait qu'en mêlant les poudres fulminantes avec des poudres inertes, elles perdent en général leurs propriétés explosives. Le verre en poudre fine a été essayé sans succès; au moment du mélange, l'explosion se produit toujours. Le chlorure de potassium réussit mieux; le mélange ne détone pas, mais par la chaleur, il se forme du chlorure d'argent, et la réaction se complique. Le sulfate de potasse n'offre aucun de ces inconvéniens. A son aide et en distillant les mélanges dont il fait partie, on reconnaît que le fulminate d'argent laisse dégager de l'acide carbonique et de l'azote en passant à l'état de sous-cyanure. La formule suivante exprime cette réaction :

$$C^4\ Az^2\ O^2\ Ag = C^2\ O^2 + Az + C^2\ Az\ Ag.$$

Le fulminate d'argent renferme :

4 at. carbone	153,04	8,1
2 at. azote	177,02	9,4
2 at. oxigène	200,00	10,7
1 at. argent	1350,00	71,8
	1880,06	100,0

Bi-fulminate d'argent. On l'obtient en décomposant le sel précédent par la potasse, la soude, la chaux ou la baryte. Il se dépose de l'oxide d'argent, et il se forme un sel double à base alcaline. En filtrant la liqueur et la mêlant avec de l'acide nitrique, celui-ci s'empare de la base alcaline, et le sel acide à base d'argent se précipite sous forme d'une poudre blanche, peu soluble dans l'eau froide, mais qui se dissout facilement dans l'eau bouillante et qui cristallise par le refroidissement. Quand on chauffe ce sel acide, il détone avec violence.

Fulminate de potasse et d'argent. On le prépare en

décomposant le fulminate d'argent par la potasse caustique. La liqueur filtrée possède une couleur brune qui disparaît quand on la fait bouillir. Il se dépose de l'oxide d'argent, dès les premiers instans de l'action de la potasse, mais pas tout celui qui est devenu libre. Une portion considérable se dépose encore pendant l'évaporation. On réussit mieux en décomposant le fulminate d'argent par le chlorure de potassium, qui précipite la moitié de l'argent et qui forme le sel double soluble et indécomposable par un excès de chlorure de potassium, dont il s'agit ici. Ce sel cristallise en lamelles blanches et brillantes. Il a une saveur métallique, n'offre aucune réaction alcaline, et se dissout dans huit parties d'eau bouillante. Il détone tant par la percussion que par la chaleur. Il n'est pas précipité par les chlorures.

Fulminate de soude et d'argent. On le prépare comme le précédent. Il est plus soluble et cristallise en petites paillettes douées de l'éclat métallique, d'une couleur brune-rougeâtre.

Fulminate d'ammoniaque et d'argent. On obtient un composé neutre, en saturant par l'ammoniaque le bifulminate d'argent et laissant cristalliser la liqueur. Il détone fortement.

En dissolvant ce sel neutre à l'aide de la chaleur, dans l'ammoniaque, le refroidissement de la liqueur procure un sel basique en cristaux blancs, brillans et grenus qui ont une saveur métallique. On peut à peine toucher à ces cristaux, même sous le liquide, sans qu'ils fassent explosion; mais tant que la liqueur renferme un excès d'ammoniaque, la détonation ne se propage pas d'un grain à l'autre. Cette combinaison présente les plus grands dangers dans son maniement, car elle détone plus facilement et trois fois plus fortement qu'une pareille dose de fulminate d'argent neutre.

Fulminate de baryte et d'argent. Il cristallise en grains

d'un blanc sale, se dissout difficilement dans l'eau et détone fortement.

Fulminate de strontiane et d'argent. Il ressemble au sel précédent.

Fulminate de chaux et d'argent. Il se présente en petits grains cristallins, jaunâtres et pesans, qui se dissolvent aisément dans l'eau froide.

Fulminate de magnésie et d'argent. On connaît deux composés de ce genre; l'un se présente sous forme d'une poudre rose, insoluble, qui ne fait pas explosion; elle décrépite seulement; l'autre se dépose en cristaux capillaires, blancs, qui détonent fortement.

Outre ces sels doubles, on peut se procurer encore des fulminates simples en précipitant le mercure ou l'argent par des métaux plus oxidables qu'eux. On a étudié les suivans :

Fulminate de fer. On le prépare en faisant bouillir le fulminate d'argent ou de mercure avec de l'eau et de la limaille de fer. Il se forme une dissolution rougeâtre qui donne par l'évaporation des cristaux de fulminate de fer.

Fulminate de zinc. On le forme en faisant bouillir le fulminate d'argent ou de mercure avec du zinc et de l'eau. On obtient une dissolution jaune, d'où se précipite pendant l'évaporation une poudre jaune qui fait explosion, mais beaucoup moins fortement que le fulminate de mercure.

Fulminate de cuivre. On le prépare de la même manière que les précédens. Le cuivre doit être très-divisé et un peu en excès. On filtre la liqueur et on l'évapore à une douce chaleur. Le sel cristallise alors en belles aiguilles vertes. Quelquefois, on l'obtient sous forme de poudre verte. Chauffé, il fait explosion, mais moins fortement que celui d'argent, et en produisant une flamme verte. Il

se dissout très-difficilement dans l'eau. Quand on mêle du sulfate de cuivre avec du fulminate double de soude et d'argent, il se forme un précipité vert qui est du fulminate double de soude et de cuivre. Ce sel ne fait pas explosion.

3266. On voit que l'histoire des fulminates simples laisse beaucoup à désirer.

Il en est de même de l'étude des produits qui résultent de l'action des acides sur les fulminates. Nous rappelons ici les observations de MM. Gay-Lussac et Liebig à ce sujet.

En versant, peu à peu, de l'acide hydrochlorique sur du fulminate d'argent délayé dans l'eau, il se dégage beaucoup d'acide hydrocyanique, mais on n'aperçoit dans les produits ni ammoniaque, ni acide carbonique. En employant des proportions exactes, et filtrant, la liqueur retient un acide qui contient du chlore, du carbone et de l'azote. Sa saveur est piquante; il rougit les couleurs et n'agit pas sur les sels d'argent. Saturé par une base, il colore en rouge foncé les dissolutions des persels de fer. Exposé à l'air ou chauffé, il donne naissance à de l'ammoniaque qui s'unit à l'acide non altéré. Combiné à la potasse et évaporé à sec, il donne de l'ammoniaque, du carbonate de potasse et du chlorure de potassium.

L'acide hydriodique se comporte de même; il se dégage encore de l'acide hydrocyanique et il se forme un nouvel acide contenant de l'iode et précipitant immédiatement les sels de fer en rouge foncé.

Quand on dirige un courant d'hydrogène sulfuré, au travers de l'eau qui tient en suspension du fulminate d'argent, il se forme du sulfure d'argent, et la liqueur retient un acide nouveau contenant du soufre, qui, dans ce cas, remplace, atome à atome, l'oxigène de l'acide fulminique. Sa saveur est douceâtre; il rougit immédiatement les sels de fer peroxidés. Il ne s'altère point par la concentration,

même à chaud. Il forme avec la potasse, un sel neutre, qu'on peut évaporer à sec, sans l'altérer.

L'acide hydrofluorique n'agit point sur le fulminate d'argent.

L'acide oxalique décompose le fulminate de cuivre et celui d'argent. Il se forme de l'acide hydrocyanique et de l'ammoniaque. L'acide sulfurique produit de semblables résultats.

Ce simple exposé suffit pour montrer qu'on peut espérer de l'étude plus approfondie de ces nouveaux acides, une connaissance de l'arrangement moléculaire de l'acide fulminique, qui nous manque réellement aujourd'hui.

CHAPITRE XI.

Hydrogène quadricarboné, *ou carbure d'hydrogène.*

3267. C'est seulement pour mémoire qu'il est ici question de ce corps, déjà décrit (161) et dont l'histoire ne s'est enrichie d'aucun fait nouveau. Mais comme il est isomérique avec le méthylène et l'hydrogène bicarboné, et que ces trois corps forment la curieuse série suivante :

1 at. méthylène	$= C^4 H^4$ ou bien 4 vol.	
1 at. hydrog. bicarb.	$= C^8 H^8$	id.
1 at. hydr. quadricarb.	$= C^{16} H^{16}$	id.

Comme, il jouit évidemment d'ailleurs, de propriétés analogues à celles des deux précédens, il m'a semblé utile d'appeler plus particulièrement l'attention des chimistes sur l'étude des propriétés nouvelles qu'on doit être porté à lui soupçonner.

Il est très-vraisemblable que ce corps produira, outre le chlorure et le sulfate acide que M. Faraday a déjà formés, des combinaisons éthérées soit avec les hydracides, soit avec les oxides.

On les obtiendra facilement en partant du sulfate acide et en le faisant réagir sur des sels convenables. Ce même corps produira des sels analogues aux sulfovinates et leurs dérivés. Enfin, par l'action de l'eau ou des bases hydratées en excès, il sera possible de faire naître, au moyen des éthers, ainsi formés, des hydrates du carbure d'hydrogène dont il s'agit.

Si, comme je le pense, cette série se réalise, on peut espérer que la comparaison des combinaisons analogues de ces trois carbures d'hydrogène isomériques, jettera un jour tout nouveau sur les questions les plus délicates de la chimie moléculaire.

CHAPITRE XII.

BICARBURE D'HYDROGÈNE *et ses combinaisons.*

MITSCHERLICH, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 56, p. 318.
E. PELIGOT, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 55, p. 59.

3268. Ce corps a été obtenu pour la première fois par M. Faraday, qui l'a isolé de plusieurs autres carbures d'hydrogène provenant de la décomposition des huiles grasses par la chaleur, telle qu'elle se pratique dans la fabrication du gaz de l'éclairage. La préparation et les propriétés physiques et chimiques de ces carbures ont déjà été données (494), je n'y reviendrai pas; j'étudierai ici seulement les combinaisons que le bicarbure d'hydrogène est susceptible de former avec divers corps, à la manière de l'hydrogène bicarboné et du méthylène.

Le bicarbure d'hydrogène, qui a été désigné par M. Mitscherlich sous le nom de benzine, ne se combine pas avec l'acide sulfurique concentré ordinaire. Mais quand on le met en contact avec l'acide sulfurique anhydre, il forme au contraire, une combinaison avec la moitié de l'acide.

Celui-ci agit sur le bicarbure, produit de l'eau qui s'unit à l'autre moitié de l'acide, lequel, une fois hydraté, reste libre et sans action sur une plus grande quantité de bicarbure ajoutée. Dans cette réaction, il se produit, d'après M. Mitscherlich, trois composés différens. Il en est deux dont nous ne connaissons pas encore la nature. L'autre a été étudié par M. Mitscherlich sous le nom d'acide benzosulfurique.

Pour obtenir cet acide pur, on met de l'acide sulfurique fumant dans un flacon, et en agitant continuellement le vase, on y ajoute du bicarbure d'hydrogène, tant que l'acide paraît pouvoir en prendre. Pendant cette opération, on laisse de temps en temps refroidir le flacon qui s'échauffe par l'effet de la combinaison. On ajoute de l'eau à l'acide et on filtre, car il se sépare, par l'addition de l'eau, une petite quantité de matière insoluble dont les propriétés ne sont pas encore connues. On sature l'acide filtré avec du carbonate de baryte, ce qui donne du benzosulfate de baryte qu'on filtre de nouveau. Comme on n'obtiendrait le benzosulfate de baryte qu'en croûtes cristallines, on précipite la dissolution très-exactement avec du sulfate de cuivre, on sépare le sulfate de baryte qui se dépose et on évapore jusqu'à commencement de cristallisation. On obtient le benzosulfate de cuivre en beaux cristaux.

On peut produire et faire cristalliser de la même manière les benzosulfates de zinc, de fer, d'argent, de potasse, de soude, d'ammoniaque, et plusieurs autres.

Pour isoler l'acide, on décompose le sel de cuivre dissous dans l'eau, par l'hydrogène sulfuré. La liqueur filtrée et évaporée jusqu'à consistance sirupeuse donne de l'acide benzosulfurique à l'état cristallin; il ne résiste pas à une température un peu élevée.

La composition de cet acide a été déterminée au moyen de l'analyse du benzosulfate de cuivre desséché à 180°. Elle

est représentée pour les sels anhydres par la formule

$$C^{24} H^{10} S^{2} O^{5}.$$

De cette analyse, il résulte que dans la réaction qui lui donne naissance deux atomes d'hydrogène appartenant au bicarbure d'hydrogène, se sont combinés avec un atome d'oxigène provenant de l'acide sulfurique pour former de l'eau, qui est séparée de la combinaison. Le contact d'un acide anhydre avec le bicarbure d'hydrogène a donc déterminé la production d'un corps qui paraît être de la famille de l'oxamide; car le bicarbure et l'ammoniaque perdent dans ces réactions de l'hydrogène, en même temps que l'acide sulfurique et l'acide oxalique perdent la quantité d'oxigène nécessaire pour former de l'eau avec lui.

Néanmoins, il faut établir ici une distinction importante; car dans l'oxamide ou la benzamide, les quantités d'acide et de base qui réagissent sont telles qu'en rendant un atome d'eau à la combinaison formée, on produit des sels neutres. Aussi ces corps ne peuvent-ils pas se combiner avec les bases.

Dans le corps que je viens de décrire, sous le nom d'acide benzosulfurique, l'addition de l'eau, en supposant qu'elle pût opérer la décomposition de cette substance, donnerait naissance à un sel acide, de sorte qu'on reproduirait un atome de bicarbure pour deux d'acide sulfurique. Cette circonstance rend compte des caractères acides de ce corps et de la propriété dont il jouit de se combiner avec les bases. L'analogie de composition porterait à ranger l'asparamide et la succinamide dans cette dernière classe d'amides à côté de l'acide benzosulfurique.

Benzosulfates. Le benzosulfate de cuivre est le seul qui ait été étudié en particulier : il cristallise en cristaux volumineux. Il contient, lorsqu'il est anhydre :

C^{24}	38,58
H^{10}	2,62
S^2	16,93
O^5	21,03
Cu O	20,84

CHLORURE DE BICARBURE D'HYDROGÈNE.

3269. Lorsqu'on verse une petite quantité de bicarbure d'hydrogène dans un flacon de chlore gazeux sec ou humide, le flacon étant placé dans l'obscurité, il ne se produit aucun phénomène apparent. Mais, si l'on expose le flacon aux rayons solaires, on voit apparaître aussitôt d'épaisses vapeurs blanches; il se produit beaucoup de chaleur; en quelques minutes tout le chlore disparaît et la réaction se trouve terminée. Le flacon est bientôt tapissé de cristaux transparens, friables, d'une blancheur parfaite si le chlore ne se trouve pas en excès. Au moyen de l'eau qui ne les dissout pas, il est facile de les détacher.

Si le chlore est employé en excès, ces cristaux se produisent encore, mais ils sont imprégnés d'une autre matière demi-solide, filante, d'une couleur orangée, qui probablement est plus riche en chlore que celle que je viens de décrire; il se forme d'ailleurs dans cette réaction beaucoup d'acide hydrochlorique.

Le chlorure cristallisé, qui est le seul qui ait été étudié, est insoluble dans l'eau, soluble, surtout à chaud, dans l'alcool; plus soluble dans l'éther sulfurique, qui le reproduit par l'évaporation spontanée, en lames brillantes. Il est fusible, et une fois fondu se solidifie vers 50°. Il entre en ébullition vers 150°, et distille sans laisser de résidu, bien que l'odeur qu'il prend dans cette circonstance paraisse indiquer une légère altération.

Sa composition, d'après M. Péligot, est représentée par la formule

C^6	229,56	—	25,16
H^3	18,76	—	2,00
Ch^3	663,96	—	72,78
	912,25		100,00

c'est-à-dire, par une combinaison de chlore et de bicarbure d'hydrogène.

CHAPITRE XIII.

Naphtaline, *et ses combinaisons.* — Paranaphtaline.

Nous réunissons dans ce chapitre deux produits pyrogénés doués de la même composition, ainsi que leur nom l'exprime. Le premier, le plus intéressant, a été déjà l'objet d'expériences nombreuses qui sont loin néanmoins d'en avoir épuisé l'histoire. Le second a été bien moins étudié.

NAPHTALINE.

Garden, *Thoms. ann.*, t. 15, p. 74.
Kidd, *Philosophic transact.*, 1821.
Ure, *Philosophic. transact.*, 1822.
Chamberlain, *Ann. of philos.*, t. 6, p. 135.
Faraday, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 34, p. 164.
Laurent, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 49, p. 214, et t. 52, p. 75; et *Observations inédites.*
Oppermann, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 49, p. 36.
Wôhler et Liebig, *Ann. de chim. et de phy.*, t. 49, p. 27.
J. Dumas, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 50, p. 182.
Reichenbach, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 49, 36.

3270. La nahptaline a déjà été étudiée, comme carbure

d'hydrogène distinct. Nous nous bornerons donc à compléter ici l'exposition de ses caractères, sans revenir sur ceux qui ont déjà été rapportés.

La naphtaline fond à 79° et bout à 212. La densité de sa vapeur est égale à 4,528 par expérience. Le calcul donne 4,488. Chaque volume de vapeur renferme dix volumes de carbone et quatre d'hydrogène.

Comme la naphtaline joue un rôle analogue à celui du bicarbure d'hydrogène ou de l'hydrogène bi-carboné, on doit prendre quatre volumes de ce corps, pour en avoir l'équivalent chimique. On a ainsi, pour sa composition

40 at. carbone.	1530,40	ou bien	93,9
16 at. hydrogène.	100,00		6,1
1 at. naphtaline	1630,40		100,0

L'origine de la naphtaline a été l'objet de quelques expériences.

M. Reichenbach ayant distillé de la houille à une douce chaleur, n'a pu retirer aucune portion de naphtaline des produits obtenus. Le goudron du bois, celui de la distillation des matières animales ne lui en ont pas donné non plus. Au contraire, tous ces corps, chauffés au rouge, lui en ont offert. Il pense que l'alcool en fournit, quand on le décompose au feu et qu'en général les matières organiques chauffées au rouge lui donnent naissance. Il en a trouvé dans le noir de fumée.

M. Laurent de son côté s'est occupé de simplifier la préparation de la naphtaline. Il a vu que le goudron de houille un peu ancien en donne immédiatement par une simple distillation. Pour exécuter celle-ci, on fait bouillir ce goudron à l'air, jusqu'à ce qu'il soit privé d'eau, puis on le distille dans une cornue munie d'une allonge en cuivre et d'un récipient en verre.

Le premier produit est une huile jaunâtre, qui noircit à l'air et qui laisse déposer beaucoup de naphtaline, quand on la refroidit à 10 ou 12° au dessous de zéro.

Le second, plus riche en naphtaline, se solidifie de lui-même.

Le troisième est visqueux, orangé et très-chargé de paranaphtaline.

Le dernier renferme en outre une matière peu connue, d'une couleur de réalgar, fusible et déjà observée par MM. Colin et Robiquet dans la distillation du succin.

C'est l'huile obtenue d'abord qui fournit la naphtaline. Il faut la redistiller doucement et recueillir à part les derniers produits, qui étant refroidis en fournissent de grandes quantités. Pour la purifier, il suffit de la faire cristalliser deux fois dans l'alcool, en ayant soin d'exprimer à chaque fois les cristaux dans un linge.

M. Laurent remarque, en outre, que l'huile qui contient de la naphtaline étant soumise pendant quelque temps à l'action du chlore, en fournit bien plus qu'auparavant; le chlore détruit ou modifie sans doute, l'une des huiles qui la tiennent en dissolution.

ACTION DU BRÔME SUR LA NAPHTALINE.

3271. Quand on verse quelques gouttes de brôme sur la naphtaline, il y a immédiatement une réaction très-vive, production de chaleur, dégagement d'acide hydrobromique et formation d'un produit oléagineux, qui renferme environ, d'après M. Laurent:

		Exp.
40 at. carbone	49,6	50,9
13 at. hydrogène	2,6	2,9
3 at. brôme	47,8	46,2
	100,0	100,0

Cette huile est évidemment un mélange ou peut-être un composé de deux corps et devrait avoir pour formule $C^{40} H^{14} Br^2 + C^{40} H^{12} Br^4$. La première de ces combinai-

sons n'a pas été isolée; la seconde s'obtient facilement pure et cristallisée, par divers moyens, et en particulier en distillant l'huile dont il s'agit. On obtient de l'acide hydrobromique, une huile bromée, du charbon; et vers la fin les cristaux du composé dont on vient de parler.

Ces cristaux se forment mieux encore, quand on met du brôme en excès, et peu à peu, sur la naphtaline. Il se produit une effervescence due au dégagement d'acide hydrobromique. La matèire, liquéfiée d'abord, se solidifie ensuite. En dissolvant ce produit dans l'alcool et le soumettant à la cristallisation, on l'obtient en aiguilles prismatiques, hexagonales. Ainsi purifié, il est blanc, inodore, insoluble dans l'eau, volatil sans décomposition, fusible à 59° et formant une masse fibreuse par sa solidification.

Il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Chauffé sur une feuille de platine, il brûle avec une flamme fuligineuse, mais il s'éteint, quand on retire la lampe. L'acide nitrique ne l'attaque point à froid, mais il l'altère par l'ébullition. L'acide sulfurique agit peu sur lui; cependant, il noircit à l'aide de l'ébullition. Chauffé légèrement avec du potassium, celui-ci le décompose peu à peu, forme du bromure de potassium et probablement quelque nouveau carbure d'hydrogène. A l'aide d'une chaleur brusque, l'action du potassium devient destructive, parce que la température s'élève jusqu'au rouge; il y a dépôt de charbon.

A une faible chaleur, le soufre se dissout dans ce corps; à l'aide d'une température plus élevée, il le décompose.

Ce composé renferme.

40 at. carbone	42,9
12 at. hydrogène	2,1
4 at. brôme	55,0
	100,0

Le chlore à froid est sans action sur ce corps; mais à

chaud, il chasse les 4 at. de brôme et 4 at. d'hydrogène, pour former une combinaison cristallisée $C^{40} H^8 Ch^8$, dont il sera question plus loin.

Il paraît donc que le brôme peut donner naissance à deux composés, au moins, avec la naphtaline, et tous les deux se produisent, d'après les règles indiquées par la théorie des substitutions. En effet, on a

$$C^{40} H^{16} + Br^8 = C^{40} H^{12} Br^4 + H^4 Br^4$$
$$C^{40} H^{16} + Br^6 = C^{40} H^{13} Br^3 + H^3 Br^3.$$

On va voir, d'après l'action du chlore sur la naphtaline, qu'une étude plus approfondie des composés bromés pourrait conduire à des résultats plus compliqués.

ACTION DU CHLORE SUR LA NAPHTALINE.

3272. *Chloronaphtalose.* Quand on soumet la naphtaline à l'action du chlore, elle se liquéfie, s'échauffe et laisse dégager du gaz hydrochlorique. Bientôt, la matière se solidifie et l'action s'arrête ; pour la rétablir, il faut chauffer le produit, faire plonger dans la liqueur le tube qui amène le chlore et continuer de la sorte, jusqu'à ce que tout dégagement d'acide hydrochlorique ait cessé.

On obtient, en définitive, d'après M. Laurent, un produit qui se solidifie en masse cristalline par le refroidissement. On le purifie, en le faisant cristalliser plusieurs fois dans l'alcool ou dans l'éther. On l'obtient ainsi en longues aiguilles indéterminables, quand la cristallisation est rapide. Si elle est très-lente, il affecte la forme de prismes obliques à base rhomboïdale.

Le chloronaphtalose est blanc, sans odeur, insipide, friable. Il fond à 126°. Chauffé plus fortement, il distille sans altération ; ses vapeurs se condensent en aiguilles fines. Chauffé sur une bande de papier, il brûle avec une flamme verte et fuligineuse.

Les acides nitrique, hydrochlorique et sulfurique ne l'attaquent pas. On peut le fondre et même le volatiliser avec de l'hydrate de potasse sans l'altérer.

Au rouge sombre, la chaux le décompose, forme du chlorure de calcium et un dépôt de carbone. Le potassium le décompose aussi, avec production de lumière et dépôt de carbone.

Ce composé renferme

40 at. carbone	45,6
8 at. hydrogène	1,5
8 at. chlore	52,9
	100,0

Il se forme, en vertu de la réaction suivante :

$$C^{40} H^{16} + Ch^{16} = C^{40} H^{8} Ch^{8} + Ch^{8} H^{8},$$

où l'on trouve une nouvelle application de la théorie des substitutions.

Chloronaphtalèse. Quand on traite de la naphtaline par le chlore et qu'après s'être liquéfiée, la matière se solidifie, on obtient un produit qui peut fournir le chloronaphtalèse, par la simple action de la potasse. On met ce produit dans une cornue avec une forte dissolution de potasse dans l'alcool, et on chauffe à un feu doux, en recohobant souvent l'alcool qui passe dans le récipient. Avec un peu d'eau versée sur le résidu, on s'empare de l'excès de potasse et du chlorure de potassium; il se dépose une huile, qu'il faut traiter de nouveau par une solution alcoolique de potasse, de la même manière. On la précipite enfin par l'eau et on la décante. Au bout de quelques heures, elle se prend en une masse nacrée, blanche, fusible, volatile, cristallisable par sublimation; c'est le chloronaphtalèse. Quand on craint qu'il ne soit impur, on le fait cristalliser dans l'alcool ou l'éther en exposant les

dissolutions à un froid de quelques degrés au dessous de zéro.

Quand il est pur, il fond à 28 ou 30°, mais peut demeurer long-temps liquide à une température plus basse. Il est inodore, soluble dans l'alcool et l'éther, insoluble dans l'eau. Les acides, le potassium, les alcalis agissent sur lui comme sur le précédent.

Il paraît formé de

40 at. carbone	61,4
12 at. hydrogène	3,0
4 at. chlore	35,6
	100,0

Il résulte donc de la réaction suivante :

$$C^{40} H^{16} + Ch^{8} = C^{40} H^{12} Ch^{4} + H^{8} Ch^{9}$$

qui est d'accord avec la théorie des substitutions.

On peut obtenir une substance semblable ou isomérique avec la précédente, au moyen du même produit, c'est-à-dire du corps qui se solidifie quand on traite la naphtaline par le chlore. Mais au lieu de le soumettre à l'action de la potasse, on le décompose par une distillation ménagée et lente : il se dégage de l'acide hydrochlorique, il reste un peu de charbon et l'on obtient dans le récipient le nouveau produit mêlé d'une huile. Une partie de la substance soumise à la distillation s'étant volatilisée sans s'altérer, il faut soumettre le mélange à une nouvelle distillation. En exprimant le produit final entre des papiers et le faisant cristalliser, au moyen de l'alcool, on arrive à se procurer une matière pure, qui cristallise en aiguilles à base rhomboïdale. Elle ressemble d'ailleurs au chloronaphtalèse, dont elle possède la composition ; mais elle n'entre en fusion qu'à 44° C., ce qui suffirait pour les séparer, si on était sûr que ce dernier produit est bien pur.

Perchloronaphtalèse. Si l'on traite le composé pyrogéné qui précède par un courant de chlore sec à la température ordinaire, ce gaz se combine avec lui sans dégager d'acide hydrochlorique, et forme ainsi une combinaison solide, qu'on débarrasse de quelque trace d'huile en la lavant avec un peu d'éther froid. Dissous dans l'éther, le résidu de ce lavage cristallise ensuite en petits prismes très-nets et très brillans, appartenant au système rhomboïdal oblique.

Le perchloronaphtalèse est incolore, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, un peu plus dans l'éther. Il fond à 141° et se prend en masse lamelleuse par le refroidissement. On peut le distiller sans lui faire éprouver d'altération. Il se comporte avec les réactifs comme le chloronaphtalèse. Il renferme

40	at. carbone	25,4
12	at. hydrogène	1,2
20	at. chlore	73,4
		100,0

C'est donc un composé formé d'un atome de chloronaphtalèse et de 16 atomes de chlore.

3273. *Chlorure de naphtaline.* C'est sous ce nom que nous désignerons le produit solide qui se forme, quand on traite la naphtaline par le chlore, sans chauffer. On l'obtient d'abord impur et accompagné de naphtaline ou d'une huile qu'on dissout aisément par l'éther froid. Le chlorure solide reste en poudre blanche, cristalline, mais en la dissolvant dans l'éther, on peut la convertir en cristaux rhomboïdaux lamelleux. Il possède une odeur forte.

Ce composé fond à la température de 160° environ. Il ne peut pas distiller sans s'altérer, mais il se volatilise dans un tube ouvert sans décomposition. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, plus soluble dans l'éther. L'acide sulfurique et l'acide nitrique bouillans le

décomposent. La potasse lui enlève de l'acide hydrochlorique. Le potassium le détruit.

Ce composé renferme

40 at. carbone	45,0
16 at. hydrogène	2,9
8 at. chlore	52,1
	100,0

Comme ce chlorure, traité par la potasse ou soumis à la distillation, se convertit en $C^{40} H^{12} Ch^4$ en perdant $H^4 Ch^4$, il est clair qu'on peut le considérer comme une combinaison d'acide hydrochlorique et de naphtalèse. On peut donc adopter les deux formules

$$C^{40} H^{16} Ch^8 = C^{40} H^{12} Ch^4 + H^4 Ch^4.$$

La dernière s'accorde mieux avec l'ensemble des phénomènes. Elle a surtout l'avantage de rendre compte d'une manière fort simple de la composition du produit liquide qui se forme toujours, quand le chlore commence à réagir sur la naphtaline. Ce produit est très-difficile à dépouiller du précédent ou de la naphtaline non attaquée. Cependant, en le dissolvant dans l'éther, on laisse de côté la majeure partie du chlorure solide ; en le maintenant ensuite à 60°, pendant quelques heures, il perd sa naphtaline en partie. Enfin, en le dissolvant dans l'alcool et le laissant déposer, on observe que le chlorure solide tend à se précipiter le premier, le chlorure huileux le second et la naphtaline la dernière. Il suffit de bien conduire ce traitement et de le réitérer convenablement.

Ce chlorure huileux, ainsi purifié, renferme

40 at. carbone	60,9
16 at, hydrogène	3,9
4 at. chlore	35,2
	100,0

formule qui se représente également bien par $C^{40} H^{14} Ch^2 + H^2 Ch^2$. De telle sorte, qu'en traitant ce composé par la potasse, on obtiendrait probablement la combinaison $C^{40} H^{14} Ch^2$.

Observons, en terminant, qu'il reste un peu de doute sur l'analyse de ces deux derniers corps, la formule indiquant un peu plus d'hydrogène que l'analyse n'en donne. Le travail inédit de M. Laurent à qui nous empruntons tous ces faits, en montrant dans la naphtaline la faculté de produire d'aussi nombreux composés, doit porter à examiner à fond l'action du chlore sur d'autres carbures d'hydrogène.

ACIDE SULFONAPHTALIQUE.

Faraday, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 34, p. 164.
Vôhler et Liebig, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 49, p. 27.

3274. Cet acide a été découvert par M. Faraday. Pour l'obtenir, on met parties égales de naphtaline et d'acide sulfurique dans un matras; on chauffe doucement, jusqu'à ce que la masse devienne liquide, et on agite pendant demi-heure. Après le refroidissement, on traite la masse par l'eau, qui s'empare de l'acide sulfonaphtalique. On filtre la dissolution, et on la neutralise par le carbonate de baryte. On obtient ainsi un sel de baryte très-soluble et un précipité de sulfate de baryte accompagné d'un autre sel de baryte peu soluble. En filtrant la liqueur et lavant le résidu avec de l'eau bouillante, on parvient à dissoudre ce dernier sel.

Pour obtenir l'acide qui entre dans la composition du sel de baryte soluble à froid, on mêle la dissolution avec la quantité d'acide sulfurique strictement nécessaire pour précipiter la baryte, on fait ensuite évaporer la liqueur filtrée, dans le vide au dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique.

L'acide sulfonaphtalique forme une masse incolore, cristalline, dure et cassante, sans odeur, d'une saveur

acide, amère, avec un arrière-goûtmétallique. Il entre en fusion au dessous de 100°, et cristallise par refroidissement. Chauffé plus fortement dans un vase distillatoire, il se colore en rouge, donne de l'eau et de l'acide sulfurique. Si l'on élève davantage la température, l'acide commence à devenir brun et donne un peu de naphtaline non altérée; il se colore ensuite en noir, dégage un peu d'acide sulfureux et de naphtaline; mais le résidu charbonneux, quoique chauffé jusqu'au rouge naissant, contient encore de l'acide sulfonaphtalique qu'on peut en extraire au moyen de l'eau.

Chauffé au contact de l'air, l'acide cristallisé prend feu et brûle avec une flamme fuligineuse. Il est très-déliquescent, et se dissout en toutes proportions dans l'eau. Il se dissout aussi dans l'alcool, l'huile de térébenthine et l'huile d'olives.

3275. SULFONAPHTALATES. Ils sont tous solubles dans l'eau, et se dissolvent pour la plupart dans l'alcool. Ils ont une saveur amère, presque métallique, prennent facilement feu et brûlent avec flamme. Chauffés, ils perdent leur eau de cristallisation, puis de la naphtaline, et, enfin, du gaz sulfureux et du gaz carbonique; il reste dans la cornue une masse composée de charbon et d'un sulfate ou d'un sulfure suivant la nature de la base et la température à laquelle le sel a été décomposé.

On peut préparer ces sels en se servant de l'acide non purifié; il suffit pour cela de saturer l'acide par la base, d'évaporer à siccité et de traiter le résidu par l'alcool qui dissout le sulfonaphtalate et laisse le sulfate.

Sulfonaphtalate de potasse. Il cristallise en aiguilles déliées, nacrées, et grasses au toucher. Il ne s'altère pas à l'air, est peu soluble dans l'eau, et n'éprouve pas de modification par une ébullition soutenue de sa dissolution. Durant l'évaporation, il s'effleurit sur les bords du vase.

Sulfonaphtalate de potasse. Il ressemble au précédent ; mais sa saveur métallique est plus marquée que celle des autres sulfonaphtalates, ou même que celle de l'acide.

Sulfonaphtalate d'ammoniaque. Il cristallise en aiguilles déliées inaltérables à l'air ; pendant l'évaporation, il devient acide ; quand on le chauffe, il entre en fusion, se charbonne, s'enflamme et brûle en laissant un charbon contenant du bi-sulfate d'ammoniaque.

Sulfonaphtalate de baryte. Il en existe deux, ainsi qu'on l'a dit plus haut. Le plus soluble cristallise par évaporation spontanée en aiguilles très-déliées, et par le refroidissement d'une dissolution chaude, il se prend en une masse grenue et molle. Il est inaltérable à l'air ; mais, quand on le chauffe, il prend feu et brûle avec une flamme claire, fuligineuse. A la distillation, il ne donne point d'eau et supporte une température de 260° sans s'altérer. Quand on le chauffe davantage, il se sublime d'abord un peu de naphtaline, puis une masse goudronneuse accompagnée d'acide carbonique et d'acide sulfureux ; il reste dans la cornue du sulfate de baryte, du sulfure de barium et du charbon. Il se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool, mais il est insoluble dans l'éther. Le chlore, à la température ordinaire, est sans action sur lui ; il en est de même de l'eau régale de moyenne force.

M. Faraday et MM. Vöhler et Liebig ont analysé ce sel et ont obtenu les résultats suivans :

	Faraday.	W. et L.
Baryte	27,57	26,58
Acide sulfuriq.	30,17	27,84
Carbone	41,90	43,40
Hydrogène	2,87	2,86
	102,51	100,68

Il est fort probable que l'acide sulfonaphtalique est ana-

logue à l'acide benzosulfurique et qu'il a pour formule $C^{40} H^{14}, S^2 O^5$. Dans ce cas, le sel de baryte en question renfermerait

1 at. baryte	27,5
40 at. carbone	44,0
14 at. hydrogène	2,5
$S^2 O^5$	26,0
	100,0

Ce sujet réclame de nouvelles recherches, dont M. Mitscherlich s'occupe.

Le sulfonaphtalate de baryte, peu soluble dans l'eau, s'obtient beaucoup plus facilement que le précédent, sous forme de cristaux réguliers ; il suffit d'évaporer la liqueur qu'on obtient en lessivant par l'eau bouillante, le sulfate de baryte qui se précipite pendant la préparation de l'acide sulfonaphtalique ; mais ce procédé en fournit peu. On peut s'en procurer une quantité un peu plus grande, en dissolvant la naphtaline dans deux fois son volume d'acide sulfurique, exposant le mélange à la température la plus élevée qu'il puisse supporter sans noircir, et traitant cette dissolution par l'eau et le carbonate de baryte. Ce sel se présente sous forme de petits cristaux incolores prismatiques, qui n'ont presque pas de saveur. Il diffère du précédent non seulement par sa moindre solubilité, mais encore en ce qu'il ne brûle pas avec flamme, quand on le chauffe au contact de l'air ; il prend feu et brûle comme de l'amadou. Il est plus soluble à chaud qu'à froid, et l'alcool n'en dissout également qu'une petite quantité. Il donne au feu les mêmes produits que le précédent.

Sulfonaphtalate de strontiane. Il est cristallisable et inaltérable à l'air ; brûle avec une flamme qui n'est pas rouge.

Sulfonaphtalate de chaux. Ce sel cristallise très-difficilement.

Sulfonaphtalate de magnésie. Il se dépose dans les circonstances favorables sous forme de cristaux réguliers.

Du reste, l'acide sulfonaphtalique forme des sels cristallisables avec les protoxides de *manganèse*, de *zinc*, de *plomb*, de *nickel* et de *cuivre*. Il dissout le protoxide de mercure, et cette dissolution se dessèche en une masse saline blanche, qui est décomposée, lorsqu'on la traite par l'eau ou par l'alcool, et laisse déposer un sous-sel jaune. Il dissout également le *deutoxide de mercure* et forme avec lui un sel jaune déliquescent. Il dissout l'*oxide d'argent* : la dissolution saturée est brune et presque neutre; abandonnée à l'évaporation spontanée, elle donne un sel cristallisé, incolore et brillant, qui ne s'altère pas à l'air. Si l'on fait bouillir la dissolution aqueuse de ce sel, elle prend une couleur foncée, et laisse déposer une masse noire insoluble, tandis que la liqueur filtrée donne, par l'évaporation, un sel jaune qui n'a pas encore été examiné.

PARANAPHTALINE.

J. Dumas et Laurent, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 50, p. 187.

3275. La paranaphtaline est un produit qui accompagne la naphtaline dans le goudron de houille. On la prépare comme la naphtaline, en distillant ce goudron; cette distillation peut se diviser en quatre époques bien distinctes.

Le premier produit est une substance oléagineuse qui fournit beaucoup de naphtaline pure.

Le second produit est encore huileux; mais il fournit à la fois de la naphtaline et de la paranaphtaline, que l'on peut séparer l'une de l'autre par l'alcool.

Le troisième produit est visqueux : il ne renferme pour ainsi dire que de la paranaphtaline, mais elle est accompagnée d'une substance visqueuse qui rend sa purification très-difficile.

Enfin, le dernier produit ne se distingue du précédent qu'en ce qu'il est accompagné d'une substance jaune rougeâtre qui se montre à la fin de toutes les distillations de cette espèce.

Pour extraire la paranaphtaline du second de ces produits, il suffit de le refroidir à 10° au dessous de zéro. La paranaphtaline se dépose en grains cristallins; on la jette sur un linge pour l'exprimer, et on la traite ensuite par l'alcool qui dissout le reste de la matière huileuse, ainsi que la naphtaline, et qui laisse au contraire la paranaphtaline presque tout entière.

On soumet la paranaphtaline à deux ou trois distillations, et on l'obtient ainsi très-pure.

Le troisième et le quatrième produits sont traités différemment. On les dissout dans la plus petite quantité d'essence de térébenthine, et on soumet cette dissolution à un froid de 10° au dessous de zéro. La paranaphtaline cristallise et peut se séparer facilement au moyen d'un linge. Exprimée et lavée à l'alcool, elle doit être purifiée par des distillations convenables.

Ainsi purifiée, la paranaphtaline n'entre en fusion qu'à 180°, tandis que la naphtaline fond à 79°. Elle ne bout qu'à une température qui est au dessus de 300°, tandis que la naphtaline bout à 212°. La densité de sa vapeur est égale à 6,732.

La paranaphtaline est insoluble dans l'eau. Elle se dissout à peine dans l'alcool, même bouillant, ce qui la distingue de la naphtaline, qui se dissout en abondance dans l'alcool chaud.

L'éther se comporte comme l'alcool. Le meilleur dissolvant de cette substance, c'est l'essence de térébenthine.

L'acide sulfurique dissout la paranaphtaline en prenant une couleur vert sale.

L'acide nitrique l'attaque en dégageant d'abondantes vapeurs nitreuses et laisse un résidu qui se sublime, au

moins en partie, en aiguilles contournées sans forme régulière.

La composition de la paranaphtaline est remarquable; elle est la même que celle de la naphtaline; mais en prenant la densité de sa vapeur, on trouve que trois volumes de naphtaline n'en représentent que deux de paranaphtaline.

Cette condensation s'accorde avec la différence de volatilité qui existe entre les deux substances. La paranaphtaline, moins fusible et moins volatile que la naphtaline, est plus condensée qu'elle, ou, en d'autres termes, possède une vapeur plus dense. Cette relation entre la volatilité et la condensation des atomes paraît être assez générale.

IDRIALINE.

Payssé, *Ann. de chim.*, t. 91, p. 201.
J. Dumas, *Ann. de chim et de phys.*, t. 50, p. 193.

3276. Je suis forcé de placer ici, faute de renseignemens suffisans, une matière remarquée par Payssé, et qui m'a paru analogue à la paranaphtaline.

Cette matière se retire d'un minerai de la mine à mercure d'Idria, qui possède l'apparence de la houille; mais sa couleur brunâtre et les produits qu'il donne à la distillation l'en distinguent facilement. Pour en extraire l'idrialine, on le concasse, on le met dans une cornue tubulée dont le col, placé presque verticalement, plonge dans une éprouvette longue et étroite, et l'on dirige un courant d'acide carbonique dans la cornue. Celle-ci étant chauffée peu à peu, le minerai entre en fusion, bout et fournit d'abord des vapeurs mercurielles et bientôt de l'idrialine en abondance, qui se présente sous la forme de paillettes très-légères. En continuant l'opération jusqu'à fondre la cornue, ce produit continue à se dégager jus-

qu'à la fin, sans qu'il apparaisse la moindre trace d'eau, de bitume ou d'huile.

Pour débarrasser l'idrialine du mercure qui se trouve disséminé dans les flocons qu'elle présente, on la dissout dans l'essence de térébenthine bien pure et bouillante. Par le refroidissement, l'idrialine se dépose si vite que la liqueur se prend en masse presque instantanément. Elle peut être isolée au moyen du filtre et ensuite par la pression entre des doubles de papier joseph.

L'idrialine est, comme on voit, volatile, mais non sans altération; car quand on essaie de la distiller, on en perd au moins les neuf dixièmes, même en opérant dans le vide. L'idrialine est insoluble dans l'eau, et à peine soluble dans l'alcool et dans l'éther bouillans. Le seul dissolvant que je lui connaisse, c'est l'essence de térébenthine bouillante.

L'acide sulfurique agit sur cette matière d'une manière fort remarquable, et cet acide peut servir à en décéler les plus légères traces. En effet, quand on le chauffe avec l'idrialine, cet acide la dissout et acquiert une belle teinte bleue analogue à celle du sulfate d'indigo.

La composition de l'idrialine est représentée par 3 at. de carbone et 1 at. d'hydrogène, en admettant que son analyse faite, il est bon de le remarquer, sur une trop petite quantité de matière, puisse être considérée comme exacte. Cette matière est toute formée dans le minerai de mercure : la facilité avec laquelle elle s'en dégage pure et la propriété que possèdent l'essence de térébenthine ou l'alcool de se charger à chaud d'une certaine quantité de ce produit, quand on les met en contact avec le minerai pulvérisé, établissent suffisamment ce fait.

L'histoire de ce carbure d'hydrogène laisse encore beaucoup à désirer, ce qui tient à la rareté du minerai qui le fournit et à la petite quantité de matière que j'ai eue à ma disposition. Il paraît même que la mine d'Idria ne fournit

plus ce minerai qui, probablement, formait quelques veines accidentelles.

CHAPITRE XIV.

Produits *de la distillation de diverses matières végétales ou animales.* — Paraffine, eupione, picamare, pittacalle.

Je réunis ici, comme ayant une origine commune et comme ayant d'ailleurs quelque rapport avec les corps qui précèdent, diverses substances fort intéressantes, découvertes par M. Reichenbach, dans les produits de la distillation du bois ou dans ceux qui résultent de la distillation des matières animales.

Je ne prétends pas que ces divers corps doivent être placés l'un à côté de l'autre, par leur nature, qui est encore ignorée. Je les réunis ici d'une manière provisoire et en ce sens seulement, qu'ils se trouvent dans les mêmes matières premières.

PARAFFINE.

Reichenbach, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 30, p. 69.
J. Gay-Lussac, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 50, p. 78.
Laurent, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 54, p. 392.
Magnus, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 55, p. 217.

3277. La distillation des matières ligneuses donne naissance à des huiles ou goudrons, qui renferment deux carbures d'hydrogène particuliers, la paraffine et l'eupione. L'un d'eux, la paraffine, paraît se former dans beaucoup d'autres circonstances.

On doit la connaissance de ces deux produits à M. Reichenbach, qui les a remarqués dans les produits de la distillation de beaucoup de corps organiques.

La *paraffine* est une substance cristalline, d'un blanc pur, sans odeur et sans saveur; elle a à peu près le toucher de la cétine; elle est ductile sans cependant se réunir facilement et reçoit par la raclure un éclat gras. Elle n'est pas volatile à la température ordinaire; elle fond à 43 ou 44° C. en un liquide incolore, transparent, oléagineux; elle entre en ébullition à une température plus élevée, et distille ensuite tout entière sans altération sous la forme de vapeurs blanches. Exposée à la lumière d'une bougie, elle fond sans brûler; si on la chauffe dans une cuiller de platine jusqu'à commencement d'évaporation, elle peut s'enflammer, et brûle avec une flamme blanche, pure, sans suie ni résidu. Une mèche qui en est imbibée brûle sans odeur comme une bougie; du papier non collé qu'on en frotte n'en reste pas imbibé; à une température ordinaire, elle ne fait pas tache comme la graisse. Sa densité est égale à 0,870.

Sous le rapport chimique, la paraffine paraît se distinguer par une indifférence remarquable; de là le nom de paraffine (*parum affinis*), que M. Reichenbach a assigné à cette matière. Les corps suivans sont sans action sur elle, savoir : le chlore, dissous dans l'eau ou gazeux; les acides sulfurique, hydrochlorique, nitrique, acétique, oxalique et tratrique; les dissolutions de potasse, d'ammoniaque, de chaux, de baryte, de strontiane; les carbonates alcalins; l'hydrate de chaux en poudre; le potassium, même en fusion; l'oxide de plomb rouge et le peroxide de manganèse. Le soufre, le phosphore et le sélénium ne se mêlent pas par la fusion avec la paraffine; elle ne paraît en dissoudre qu'une petite quantité.

Elle ne se combine pas par la fusion avec le camphre, la naphtaline, le benjoin ni la poix noire compacte,

mais bien avec la stéarine, la cétine, la cire d'abeilles et la colophane. La graisse de porc et le suif fondus se mêlent avec elle, mais s'en séparent en se refroidissant. L'huile d'olives dissout mal la paraffine à froid, mais facilement à chaud; l'huile d'amandes aussi, mais plus lentement.

L'huile de térébenthine, celle de goudron, le naphte la dissolvent au contraire facilement à froid. Cent parties d'éther dissolvent 140 parties de paraffine à 25° C.; à une température un peu plus basse, la solution se fige en une masse blanche cristalline. L'alcool absolu en dissout peu à froid; cette dissolution laisse précipiter la paraffine, quand on l'étend d'eau. L'alcool bouillant n'en prend que 3,45 pour o/o de son poids, et la solution se fige en se refroidissant. Les papiers réactifs ne sont point altérés par la solution alcoolique.

La composition de la paraffine est très-remarquable; d'après M. J. Gay-Lussac, elle est la même que celle de l'hydrogène bicarboné ordinaire; c'est-à-dire qu'elle est formée d'un at. de carbone et d'un at. d'hydrogène. La densité de sa vapeur n'ayant pas été prise, cette matière ne formant d'ailleurs aucune combinaison, on n'a aucune opinion à former sur son poids atomique véritable. Il faut donc se contenter du résultat de l'analyse qui indique entre ses élémens le même rapport que dans l'hydrogène bicarboné.

La paraffine et l'eupione dont il sera question plus loin paraissent être contenues dans le goudron des substances animales et végétales, comme aussi dans le goudron de charbon de terre. Cependant c'est du goudron végétal, surtout de celui du hêtre, que l'on obtient le plus de paraffine et avec le plus de facilité; et c'est du goudron animal ou de l'huile de Dippel que l'on obtient le plus d'eupione.

3278. Si l'on distille jusqu'à siccité le goudron provenant

de la carbonisation du bois de hêtre, on obtient dans le récipient trois liquides : un liquide huileux léger ; un liquide aqueux acide ; et au fond un liquide huileux pesant. On soumet ce dernier à la distillation, et lorsque le produit commence à devenir plus épais, et qu'il contient des paillettes, on change le récipient. On augmente la chaleur jusqu'à ce que le résidu devienne noir et épais. On trouve dans le récipient un liquide huileux dans lequel on remarque de nombreuses paillettes de paraffine. On en sépare la paraffine de deux manières différentes.

La première consiste à mêler et agiter le liquide distillé avec six ou huit fois son poids d'esprit de vin à 36° B. Après un peu de repos, il se dépose du mélange trouble, une masse visqueuse, qu'on lave plusieurs fois avec de l'esprit de vin, jusqu'à ce qu'elle se transforme en petites feuilles incolores. On dissout enfin ces dernières à chaud dans de l'alcool absolu, et on laisse refroidir la dissolution. La paraffine se sépare en aiguilles blanches, minces, et en petites feuilles. Pour la purifier entièrement, on réitère ces cristallisations. Ce procédé n'est pas économique, puisqu'il faut employer beaucoup d'esprit-de-vin, et qu'une partie considérable de paraffine y reste en dissolution.

Le moyen suivant est plus convenable. On distille plusieurs fois l'huile de goudron pesante ; on la mêle avec de l'acide sulfurique concentré ou de l'acide sulfurique fumant par petites portions (1/20 de son poids), jusqu'à ce que le mélange soit devenu entièrement noir et liquide. Il se produit de la chaleur et un dégagement d'acide sulfureux. L'opération exige en acide à peu près 1/4 ou 1/2 du poids du liquide oléagineux. Si la chaleur ne s'élève pas d'elle-même jusqu'à 100° C., il faut l'y porter artificiellement. On abandonne alors le mélange au repos, pendant douze heures ou plus, dans une étuve où la température ne soit pas à moins de 50°, afin que la paraffine

ne puisse pas se figer. Au bout de ce temps, on trouve sur la surface un liquide entièrement incolore. On décante ce liquide qui est une combinaison de paraffine avec une huile particulière. En laissant refroidir le tout, on peut aussi enlever cette couche qui s'est figée, comme un disque. On le brise, on le lave avec de l'eau, et on l'exprime entre du papier absorbant; par ce moyen, l'huile est absorbée par le papier, et la paraffine reste en petites feuilles que l'on purifie, en les faisant dissoudre dans de l'alcool absolu chaud. On obtient une masse incolore et transparente comme du verre pur, sèche, peu flexible, qui ne laisse aucune trace de graisse sur du papier absorbant.

Si la combinaison de paraffine et d'huile ne se sépare pas du mélange avec l'acide sulfurique, on soumet celui-ci à la distillation. L'eau, l'acide sulfurique et une huile s'évaporent. Aussitôt que cette dernière, qui contient la paraffine, s'épaissit, on la recueille à part et on la traite de nouveau avec l'acide sulfurique, l'alcool, etc. Si cette combinaison n'est pas entièrement incolore, on la laisse se figer et on la traite avec de l'acide sulfurique concentré; puis, pour la clarifier on l'abandonne à un long repos à une température chaude.

Il est fâcheux que ce procédé soit si long, si compliqué. La paraffine mériterait une étude très-approfondie, mais il faudrait pouvoir en sacrifier de grandes quantités à cet examen.

La paraffine serait susceptible d'être employée comme matière propre à remplacer la cire dans la fabrication des bougies, si l'on arrivait à l'obtenir en assez grande quantité.

La paraffine paraît aussi se rencontrer dans une substance connue sous le nom de cire fossile de Moldavie et qui a été examinée par M. Magnus.

M. Laurent a aussi obtenu cette matière dans la dis-

tillation des schistes bitumineux. Ces schistes donnent une huile brune, fluide, d'une odeur désagréable qui, étant rectifiée et exposée au froid, laisse déposer des écailles blanches et brillantes; on recueille ces cristaux et on les exprime entre des feuilles de papier joseph. Par la pression, ils se soudent et donnent une masse blanche translucide, molle comme de la cire : on purifie cette matière au moyen de l'alcool et de l'éther, et on finit par obtenir de la paraffine très-pure.

EUPIONE.

Reichenbach, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 50, p. 69.

3279. Ce nouveau liquide existe dans plusieurs des produits qui donnent de la paraffine, mais on ne peut pas l'extraire de tous avec un égal avantage.

L'*eupione* est liquide même à — 20° C., incolore, claire comme de l'eau, sans saveur ni odeur, inaltérable à l'air, non conducteur de l'électricité, sans effet sur le papier de tournesol et de curcuma. Elle bout à 169° C. et se volatilise, si elle est tout-à-fait pure, sans résidu ni coloration. Elle ne s'enflamme pas à froid, mais bien lorsqu'on la chauffe dans une cuiller de platine. Elle brûle facilement au moyen d'une mèche, avec une flamme vive non fuligineuse.

L'eupione est entièrement insoluble dans l'eau froide ou chaude. 100 parties d'alcool absolu à 18° C. en dissolvent 33 parties; mais à une température plus basse l'eupione se dépose en très-grande partie. A chaud ces deux liquides se mêlent en toutes proportions; en y ajoutant de l'alcool contenant un peu d'eau, l'eupione se sépare de cette dissolution en gouttes onctueuses. L'éther acétique dissout environ un tiers de son poids d'eupione; le sulfure de carbone, l'essence de térébenthine, le naphte,

l'huile d'amandes et d'olives se mêlent facilement avec ce liquide, même à froid.

L'eupione dissout à froid le chlore et encore mieux le brôme ; mais, par la chaleur, ces corps s'en séparent sans lui avoir fait éprouver d'altération. L'iode s'y dissout même à froid avec sa couleur violette, beaucoup plus à chaud, et cristallise en partie par le refroidissement. Le phosphore, le sélénium et le soufre ne sont pas dissous à froid, mais bien à chaud; par le refroidissement, ils se précipitent, le dernier en partie, et les deux premiers en presque totalité.

La naphtaline, le camphre, la stéarine, la cétine, la cholestérine, la paraffine et le baume de copahu s'y dissolvent à froid et beaucoup mieux à chaud. Le suif s'y dissout à 25° C.; mais à 20, la dissolution devient grumeleuse ; vraisemblablement, parce que la stéarine se sépare et que l'oléine reste en dissolution dans l'eupione. La cire d'abeille est entièrement dissoute à chaud; mais, par le refroidissement, elle se dépose en très-grande partie. La colophane ne se dissout que partiellement à froid, mais entièrement à l'ébullition. Le benjoin, la gomme animé, le copale, la gomme laque, ne se dissolvent qu'en partie, même par l'ébullition ; et par le refroidissement, ces diverses substances, se précipitent de nouveau en totalité ou en partie. Le caoutchouc s'y gonfle d'une manière extraordinaire, et pourtant il ne s'y dissout pas au dessus de 100°, mais très-bien et complétement près du point d'ébullition de l'eupione. La solution ne se dessèche pas à l'air, mais exposée sur un carreau de verre à la chaleur d'un poêle, elle devient bientôt gluante, donne des fils et finit par sécher. Le caoutchouc reste alors comme un vernis cassant que l'on peut racler en petites écailles comme de la gomme desséchée ou comme une résine.

Les corps suivans n'ont pas d'action sur l'eupione : l'a-

cide nitrique concentré, l'acide sulfurique concentré, l'acide hydrochlorique; les acides acétique, oxalique, tartrique, succinique et citrique; le potassium, l'hydrate de potasse, l'hydrate de chaux; la dissolution de potasse, de chaux, de baryte et de strontiane; l'ammoniaque liquide, les alcalis carbonatés, l'oxide rouge de plomb, l'oxide rouge de mercure, le peroxide de manganèse, l'oxide de cuivre, le bi-chromate de potasse.

On ne connaît pas de bonne analyse de l'eupione. Il s'en est fait une dans mon laboratoire, mais l'eupione employée n'était peut-être pas pure.

On obtient l'eupione en distillant dans une cornue de fer du goudron animal brut et frais provenant de chairs, d'os, de sabots ou de cornes. Sur huit litres on n'en retire que cinq. Ce produit étant soumis à une nouvelle distillation, on n'en retire que trois litres que l'on agite avec soin par portions, avec un demi-kilog. d'acide sulfurique. On obtient ainsi une dissolution rouge et un liquide subtil, transparent, d'un jaune clair que l'on sépare. On le mêle dans une cornue avec un poids égal d'acide sulfurique, et on le distille aux trois quarts. Le produit est incolore; on le lave avec une lessive de potasse, et après quelque temps de digestion, on sépare l'huile et on la mêle encore une fois avec la moitié de son poids d'acide sulfurique. On la distille de nouveau, on la lave avec une lessive chaude de potasse et on la décante.

On la distille alors très-lentement avec de l'eau pure, jusqu'à ce que les 3/4 soient passés dans le récipient; il reste encore de la paraffine mêlée avec de l'eupione. On place le produit distillé dans le vide sec, pendant vingt-quatre heures; on le porte ensuite à l'ébullition avec quelques grains de potassium, qui en sépare des flocons d'un brun rouge. Lorsque après un traitement réitéré, il ne se trouble plus, et que le potassium reste métallique, on le décante.

Ce produit est de l'eupione; elle n'est bien pure que lorsqu'elle brûle sans suie, et que sa densité n'excède pas 0,740.

On sépare l'eupione de la paraffine, soit par la distillation avec une forte addition d'eau, parce qu'elle est un peu plus volatile que la paraffine, soit par l'esprit de vin dans lequel la paraffine est insoluble, ou par un grand froid qui fait cristalliser cette substance. La distillation avec l'eau, lorsqu'on ne recueille que les premières portions, donne de l'eupione entièrement exempte de paraffine.

Avec les procédés qu'on vient de décrire, et en y apportant quelques modifications, on extrait l'eupione du goudron végétal, et la paraffine du goudron animal.

Kréosote.

Reichenbach, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 53, p. 325.
Ettling, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 53, p. 333.
Buchner, *Journ. de pharm.*, t. 20, p. 400.

3280. Cette substance, découverte par M. Reichenbach, se présente sous la forme d'un liquide huileux, incolore, transparent, doué d'une grande réfrangibilité. Son odeur est pénétrante, désagréable, analogue à celle de la viande fumée. Sa saveur est brûlante et très-caustique; sa pesanteur spécifique est de 1,037, à la température de 20° C.; elle bout à 203° C., et ne se congèle pas à un froid de 27° au dessous de zéro. Elle brûle avec une flamme fortement fuligineuse.

Elle n'est pas conductrice de l'électricité.

Elle forme avec l'eau, à la température ordinaire, deux combinaisons différentes : l'une est une solution de 1,25 partie de kréosote dans 100 parties d'eau; l'autre,

au contraire, est une solution de 10 parties d'eau dans 100 de kréosote.

La solution aqueuse de cette substance est neutre. Les acides, non plus que les alcalis, avec qui elle forme pourtant de nombreux et intéressans composés, ne sont point neutralisés par leur union avec elle.

La kréosote concentrée dissout le deutoxide de cuivre, en se colorant en brun chocolat; elle réduit le deutoxide de mercure à la chaleur de l'ébullition, et se transforme alors elle-même en une résine, qui ne contient plus de kréosote.

L'acide nitrique l'attaque vivement en donnant un dégagement de vapeurs rouges.

Elle est colorée par le chlore, le brôme, l'iode, le phosphore, le soufre. En absorbant le chlore, elle prend d'abord une couleur jaune pâle, puis une teinte jaune rougeâtre foncé, et il y a enfin production de la résine dont il est question plus haut.

Le potassium, jeté dans la kréosote, disparaît avec dégagement de gaz et formation de potasse, qui reste combinée à la kréosote épaissie. Une partie de cette substance s'en sépare sans altération par la distillation.

L'acide sulfurique concentré et en petite proportion, colore la kréosote en rouge; mais une plus grande quantité la noircit et l'épaissit; l'acide sulfurique est décomposé et il y a du soufre mis à nu.

De tous les acides organiques, c'est l'acide acétique qui dissout le mieux la kréosote. Ces deux corps se mêlent dans toutes les proportions : l'acide acétique semble être le dissolvant spécial de la kréosote.

Cette substance forme, à froid, deux combinaisons avec la potasse : l'une est anhydre, liquide, de consistance huileuse; l'autre hydratée, cristallise en paillettes blanches et nacrées. Tous les acides, l'acide carbonique lui-

même, séparent la kréosote intacte de ces combinaisons. Elle se comporte de même avec la soude.

Elle a beaucoup d'affinité pour la chaux et la baryte hydratée, et donne avec ces corps des composés d'un blanc sale solubles dans l'eau, et qui, à l'état sec, sont sous la forme d'une poudre rosée pâle. L'ammoniaque dissout immédiatement la kréosote à froid. Cet alcali l'accompagne ordinairement et ne s'en sépare qu'avec peine.

La kréosote dissout un grand nombre de sels; les uns à froid, les autres à chaud. Quelques uns sont réduits, mais la majeure partie se sépare en cristaux par le refroidissement : tels sont les acétates de potasse, de soude, d'ammoniaque, de plomb, de zinc, et les chlorures de calcium et d'étain. Elle réduit l'acétate et le nitrate d'argent.

L'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, l'eupione, l'huile de pétrole et l'éther acétique se mêlent en toutes proportions avec elle.

La paraffine, quoiqu'elle ait la même origine, a très-peu de tendance à s'unir avec la kréosote; elle ne s'y dissout qu'autant que cette dernière contient de l'eupione, et la quantité qui s'en dissout est en raison directe de la proportion d'eupione.

De toutes les substances organiques, ce sont les résines, les matières colorantes qui se dissolvent le mieux dans la kréosote; même à froid, elle les dissout en totalité. Elle forme à froid, une dissolution rouge jaunâtre avec la cochenille; rouge foncée avec le sang-dragon; rouge avec le santal rouge; jaune pâle avec le santal citrin; pourpre foncée avec l'orseille; jaune avec la garance; jaune d'or avec le safran. Mise en contact avec l'indigo, elle dissout à chaud sa matière colorante, qui s'en précipite par l'addition de l'alcool et de l'eau. La kréosote dissout à peine le caoutchouc à l'aide de l'ébullition, bien différente

en cela de l'eupione qui attaque ce dernier corps avec tant de facilité.

3281. Les propriétés de la kréosote qui restent à exposer sont sans contredit les plus dignes d'intérêt. Mise en contact avec le blanc d'œuf, celui-ci se coagule sur-le-champ. Si dans une solution aqueuse et étendue de ce dernier corps, on verse une seule goutte de kréosote, elle est de suite enveloppée par des pellicules blanches d'albumine coagulée.

Lorsqu'on met de la viande fraîche dans une solution de kréosote, qu'on la retire au bout d'une demi-heure ou d'une heure, on peut l'exposer à la chaleur du soleil, sans qu'elle entre en putréfaction; elle se durcit dans l'espace de huit jours, prend une odeur agréable de bonne viande fumée, et sa couleur passe au rouge brun. On peut conserver des poissons par le même moyen. Or, comme l'acide pyroligneux et l'eau de goudron produisent le même effet, il n'est pas douteux que la kréosote ne soit le principe anti-putride de ces liquides, ainsi que de la fumée.

La kréosote coagule l'albumine du sang; cette coagulation a lieu sur-le-champ, lorsque les deux liquides sont concentrés ; elle ne se fait que peu à peu, si l'un ou l'autre est étendu d'eau. La fibrine, bien isolée des autres principes, n'est pas attaquée par la kréosote.

L'action de cette substance sur l'économie animale est fort remarquable. Mise sur la langue, elle occasione une violente douleur. Lorsqu'on verse de la kréosote concentrée sur la peau, elle détruit l'épiderme. Des insectes, des poissons plongés dans une solution de kréosote ne tardent pas à périr. Les plantes meurent aussi, quand on les arrose avec cette solution. Cette action vénéneuse est probablement due à la même propriété qui rend la kréosote capable de préserver la viande de la putréfaction; elle coagule l'albumine des liquides ou des tissus vivans.

Elle peut remplacer avantageusement le goudron, l'acide pyroligneux, l'huile animale de Dippel, l'eau empyreumatique dans leur emploi médical. On a préconisé, en Allemagne, l'emploi de la kréosote contre la carie des dents, contre les hémorrhagies, contre certains ulcères et même contre le cancer du sein. Les essais faits en France n'ont pas eu tout le succès désirable. Quelques accidens d'empoisonnement, survenus dans ces traitemens, doivent, en tout cas, rendre très-circonspect dans l'emploi de ce nouveau médicament.

3282. Deux procédés ont été indiqués : l'un pour retirer la kréosote de l'acide pyroligneux; l'autre pour l'extraire du goudron; nous ne décrirons que ce dernier; le goudron fournissant une plus grande quantité de cette substance et l'extraction en étant plus facile. Ces deux procédés ne diffèrent, d'ailleurs, entre eux que dans les premiers temps de l'opération.

On distille dans des cornues de fonte le goudron provenant de la distillation du bois, jusqu'à ce que le résidu ait la consistance de la poix noire. Il est bon de cesser la distillation plus tôt que plus tard, parce qu'autrement le résidu, en se carbonisant de nouveau, introduirait dans le liquide distillé des produits empyreumatiques de même nature que ceux dont on voulait se débarrasser. La liqueur recueillie dans les récipiens contient de l'huile et de l'eau acide et empyreumatique; on rejette cette dernière.

L'huile décantée est distillée de nouveau dans des cornues en verre; on a également soin de ne pas pousser la distillation jusqu'à siccité et de rejeter l'eau acide qui se présente encore dans les récipiens.

Dans ces deux distillations, l'huile qui distille à une faible température, est légère; sa densité augmente avec la chaleur. On fait attention à l'époque où l'huile gagne d'elle-même le fond de l'eau; toute celle qui surnage

est pauvre en kréosote : elle est formée en grande partie d'eupione et de différentes substances plus légères qui en altèrent la pureté : cette couche supérieure doit donc être rejetée.

L'huile de goudron, plus pesante que l'eau, est d'un jaune pâle; elle brunit à l'air; son odeur est désagréable; sa saveur est acide, caustique, douce et amère à la fois.

On la chauffe et on y ajoute du carbonate de potasse, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique; on la décante pour la séparer de la solution d'acétate de potasse qui s'est formée, et on la distille de nouveau dans une cornue de verre. La distillation n'est pas poussée jusqu'à siccité, et tous les premiers produits qui surnagent l'eau sont rejetés.

On fait dissoudre l'huile dans une solution de potasse caustique d'une pesanteur spécifique de 1,12. Il se développe beaucoup de chaleur; une portion formée d'eupione, mêlée d'autres huiles, ne se dissout pas et vient nager à la surface; on l'enlève. On verse la solution alcaline dans une capsule ouverte, et on la porte lentement à l'ébullition. Elle absorbe rapidement une grande quantité d'oxigène de l'air; une matière oxidable qui s'y trouve est décomposée en grande partie par cette absorption, et alors le mélange brunit. Après le refroidissement, qu'on laisse également se faire à l'air libre, on y ajoute de l'acide sulfurique étendu, jusqu'à ce que l'huile soit mise en liberté.

On la distille avec de l'eau à laquelle on ajoute un peu de potasse caustique. Comme l'eau dissout une partie de la kréosote, il faut, pour éviter une trop grande perte, cohober de temps à autre, l'eau qui passe à la distillation. On entretient l'eau dans une forte ébullition; néanmoins la distillation avance lentement, parce que la tension de la kréosote est bien faible à 100° C. Il

arrive une époque à laquelle, bien qu'on voie encore beaucoup d'huile dans la cornue, celle qui passe à la distillation diminue beaucoup, quoiqu'on augmente le feu. C'est le moment d'interrompre la distillation. Le résidu contient du picamare, une petite quantité de ce corps combiné avec la potasse, du sulfate de potasse, un peu d'acétate de la même base, et le principe brun.

On sépare l'huile distillée de l'eau qui est passée avec elle, et on la dissout une seconde fois dans une solution de potasse d'une pesanteur spécifique de 1,12. Il reste de nouveau une quantité notable d'huile légère qui ne se dissout pas; elle est encore formée d'eupione, mêlée de divers produits huileux; on la rejette. On fait encore chauffer lentement le mélange jusqu'à l'ébullition et à l'air libre, et on le laisse refroidir peu à peu; il s'est de nouveau bruni, mais beaucoup moins. On y ajoute encore de l'acide sulfurique; on a soin cette fois d'en verser un léger excès pour que l'huile elle-même en absorbe une petite quantité; et puis on lave à plusieurs fois cette dernière avec de l'eau froide, jusqu'à ce qu'elle ne soit plus acide.

On réitère la distillation avec de l'eau, à laquelle on ajoute cette fois, non plus de la potasse, mais un peu d'acide phosphorique, pour enlever un peu d'ammoniaque que l'huile retient encore.

Ensuite, on procède à la troisième dissolution de l'huile dans la potasse caustique. Si les précautions indiquées ont été bien observées, ces deux corps se combinent sans laisser de résidu huileux; le mélange chauffé au contact de l'air ne brunit plus et prend seulement une teinte légèrement rougeâtre.

A cet état, la kréosote n'est pas encore complétement pure, mais on peut l'employer pour l'usage médical. Pour achever de la purifier, il faut la distiller avec de l'eau sans aucune addition, puis rectifier le produit de cette

distillation qui s'est hydraté. Il passe d'abord beaucoup d'eau dans le récipient, lorsque la chaleur n'est pas encore élevée; sa quantité diminue peu à peu, puis elle disparaît tout-à-fait; il distille en même temps un peu de kréosote. Ces premiers produits doivent être rejetés, et il ne faut recueillir la kréosote que lorsqu'elle distille seule, et que le point d'ébullition s'est élevé à 203° C. On pourrait perfectionner ce dernier produit en le rectifiant encore une fois et faisant passer les vapeurs sur du chlorure de calcium.

Tel est le procédé compliqué que M. Reichenbach emploie pour la préparation de la kréosote : on voit qu'il présente peu de difficultés, mais de grandes longueurs, qui diminueront sans doute, quand on connaîtra mieux les propriétés de cette matière.

3283. L'analyse de la kréosote a été faite par M. Ettling sur un produit préparé par M. Reichenbach, qui, malgré tous ses efforts, n'a pu obtenir cette matière entièrement anhydre. Voici sa composition en centièmes

Carbone	77,42
Hydrogène	8,12
Oxigène	14,46
	100,00

La formule qui paraît convenir le mieux à ces résultats, $C^{14} H^9 O$, suppose que la matière retenait environ 3 pour 100 d'eau. Elle nous apprend donc peu de chose, d'autant plus que rien n'indique le poids atomique de la kréosote.

PICAMARE ET PITTACALLE.

REICHENBACH, *Journ. de pharm.*, t. 20, p. 362.

M. Reichenbach désigne sous ces noms deux sub-

stances qui se trouvent aussi dans les produits de la distillation des corps organiques.

3284. PICAMARE. Pour obtenir la première de ces deux matières, on distille du goudron de bois et on fractionne le produit. Les portions qui ont une pesanteur spécifique de 1,080 à 1,095 sont versées dans huit parties d'une solution de potasse caustique d'une pesanteur spécifique de 1,15 et on opère promptement le mélange que l'on abandonne ensuite à lui-même. Il se forme d'abord à la surface une couche d'eupione impure contenant de la paraffine, puis la liqueur s'éclaircit et se remplit au bout de 24 heures de cristaux brillans aiguillés ou lamelleux. On exprime ces cristaux et on les fait dissoudre plusieurs fois dans une solution bouillante de potasse, jusqu'à ce que les eaux mères soient incolores et que les cristaux aient une couleur nankin. On les décompose par de l'acide phosphorique étendu ; la potasse se combine avec l'acide et il se sépare une huile limpide, brunâtre. On la distille deux ou trois fois avec de l'eau aiguisée d'une petite quantité d'acide phosphorique, puis on la distille avec précaution sans aucune addition. Ce corps ainsi obtenu constitue le picamare.

Il est presque incolore, limpide, transparent ; il a la consistance d'une huile un peu épaisse ; il est gras au toucher ; son odeur est faible, particulière, point désagréable. Sa saveur, qui le caractérise, est d'une amertume insupportable, brûlante, puis fraîche comme celle de la menthe poivrée. Sa pesanteur spécifique est de 1,10 à 20° C. C'est selon M. Reichenbach le principe amer de tous les produits empyreumatiques.

L'oxigène ne paraît pas agir sur ce corps à la température ordinaire.

Le picamare ramène le minium à un moindre degré d'oxidation ; il réduit le deutoxide de mercure.

Le chlore, le brôme et l'iode l'attaquent et l'altèrent.

Il se dissout sans altération dans l'acide sulfurique, et ce n'est que vers 150° que cette dissolution se décompose.

L'acide nitrique le détruit; il est dissous facilement par l'acide acétique. M. Reichenbach pense que l'acide pyroligneux ordinaire doit son amertume au picamare.

Il forme avec la potasse des combinaisons cristallines. Ces cristaux sont presque insolubles dans l'alcool. L'alcool faible dissout à chaud une grande quantité de la combinaison de picamare et de potasse, qui se sépare par le refroidissement sous forme de cristaux blancs brillans.

Quand ces cristaux ne sont pas entièrement purs, ils prennent, peu à peu, une couleur brune ou bleue : s'ils sont très-impurs, ils passent presque au bleu d'indigo.

La potasse dans cette combinaison n'est pas neutralisée; elle conserve sa réaction alcaline. La chaux, la soude, la baryte et l'ammoniaque forment aussi des combinaisons avec ce corps.

Le picamare est soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'éther sulfurique, l'éther acétique, l'esprit de bois et la kréosote; il ne dissout pas la paraffine, l'asphalte ni le succin. Le caoutchouc s'y dissout à l'aide de la chaleur et s'en précipite par le refroidissement.

3285. Pittacalle. Si à une solution alcoolique de picamare impur ou bien d'huile de goudron, privée d'acide, on ajoute quelques gouttes d'eau de baryte, la liqueur prend tout à coup une belle couleur bleue, qui passe au bleu indigo au bout de cinq minutes. Ce phénomène est dû à la présence d'une substance bleue particulière décrite pour la première fois par M. Reichenbach, mais que je regarde comme identique avec une substance bleu-violet, retirée en 1827 du goudron de houille, par MM. Barthe et Laurent.

Ce corps, précipité à l'état floconneux de ses dissolutions ou obtenu par évaporation, se réunit sous forme d'une masse d'un bleu foncé, solide et cassante comme

l'indigo. Il prend comme celui-ci, par le frottement, un éclat métallique cuivreux, dont la couleur passe suivant le degré de pureté au jaune d'or et même au jaune laiton le plus pur. L'éclat de l'or est si dominant qu'on ne peut l'obtenir exempt de cet éclat, et que toutes les matières sur lesquelles on étend ce corps paraissent dorées.

Il est inodore, insipide, point volatil. A une température élevée, il se charbonne sans répandre d'odeur ammoniacale.

Ce corps ne se dissout pas dans l'eau, mais il y est suspendu dans un état de ténuité si grand, qu'il passe à travers les filtres et colore la liqueur en bleu.

Il est inaltérable par l'air et la lumière.

Il se dissout à froid dans l'acide sulfurique étendu et dans l'acide hydrochlorique. L'acide nitrique le décompose. L'acide acétique le dissout en grande quantité; la solution acide est rouge aurore, et elle reprend une très-belle couleur bleue par l'addition d'un excès d'alcali. Ce corps est, suivant M. Reichenbach, un réactif encore plus sensible que le tournesol à l'action des acides et des alcalis.

L'alcool, l'éther et l'eupione ne le dissolvent pas. Il donne, avec l'acétate de plomb, le chlorure d'étain, le sulfate de cuivre ammoniacal, l'acétate d'alumine, une belle couleur bleue tirant sur le violet. Ce corps pourra par la suite, suivant M. Reichenbach, être utilisé comme matière colorante.

La distillation des matières organiques ayant fourni des produits aussi caractérisés, va fixer l'attention des chimistes à l'avenir. Elle donne plusieurs substances connues qui exigeraient une nouvelle étude, comme la matière cireuse et la substance couleur de réalgar, que MM. Colin et Robiquet ont obtenues à la fin de la distillation du succin.

CHAPITRE XV.

HUILE *essentielle de citron et ses combinaisons.*

THÉNARD, *Mém. d'Arcueil*, t. 2, p. 32.
THÉODORE DE SAUSSURE, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 13, p. 259.
J. DUMAS, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 50, p. 236, et t. 52, p. 400.
BLANCHET et SELL, *Journ. de pharm.*, t. 20, p. 237.

3286. Cette huile, ainsi que la plupart de celles qu'on tire des fruits des arbres de la famille *Citrus*, est ordinairement extraite par expression de l'écorce extérieure du citron. Pour l'obtenir, on râpe la partie jaune de l'écorce, on exprime les râpures entre deux glaces et l'on recueille l'huile qui en découle. On la prépare aussi, comme la plupart des autres huiles essentielles, par la distillation des écorces avec de l'eau. Le produit, selon qu'il a été obtenu par l'un ou l'autre de ces procédés, possède des propriétés un peu différentes. L'huile, obtenue par expression, est beaucoup plus suave, mais elle est toujours un peu louche et d'une altération plus facile à cause du mucilage qu'elle contient. Celle que fournit la distillation est parfaitement limpide et n'est point sujette à s'altérer.

L'huile de citron se présente sous la forme d'un liquide très-fluide, d'une odeur très-agréable qui rappelle celle du citron. La couleur jaune qu'elle possède après sa préparation disparaît complétement lorsqu'elle a été rectifiée plusieurs fois avec de l'eau. Elle bout vers 174°. D'après MM. Blanchet et Sell, elle donne un peu de produit vers 167 et bout ensuite à 173.

La pesanteur spécifique de l'huile pure est égale à 0,847 à la température de 22°. L'huile ordinaire dépose des

cristaux blancs, dont on ignore la nature, quand on l'expose à un froid de 20° au dessous de zéro; mais si elle vient d'être rectifiée, elle reste parfaitement liquide et transparente à cette température. Elle se dissout en toutes proportions dans l'alcool anhydre; mais 100 parties d'alcool à 0,837 n'en dissolvent à la température de 16° que 14 parties.

L'essence de citron est du nombre des essences uniquement formées de carbone et d'hydrogène; elle m'a présenté à l'analyse une composition tout-à-fait semblable à celle de l'essence de térébenthine, mais avec une condensation moitié moindre. Elle renferme donc

20 at. carbone	765,2	88,5
16 at. hydrogène	100,0	11,5
	865,2	100,0

L'huile essentielle de cédrat, l'huile de bergamotte, m'ont offert la même composition élémentaire. Je n'ai pas examiné l'huile essentielle d'orange; il est probable qu'elle est dans le même cas.

D'après MM. Blanchet et Sell, l'huile de citron renfermerait deux huiles isomériques; l'une capable de former avec l'acide hydrochlorique une combinaison cristallisée, soluble dans l'alcool; l'autre formant avec cet acide un composé incristallisable que l'alcool décompose. C'est la première de ces huiles qu'ils appellent citronyle et la seconde citryle, *par analogie* avec le *benzoyle*. Comme il n'y a pas la moindre analogie entre ces corps et le benzoyle, ces noms doivent être repoussés; ils donnent une fausse idée des rapports de ces corps entre eux. J'avais proposé avant eux, et je me servirai ici du nom de *citrène*, pour la base de la combinaison cristallisable. Quand à l'autre, il convient d'attendre qu'on l'ait étudiée de plus près avant de la nommer.

A cause de cette identité de composition, avec l'essence de térébenthine, la densité de vapeur de l'essence de ci-

tron eût présenté beaucoup d'intérêt. J'ai essayé plusieurs fois de la prendre, mais toujours sans succès, l'huile s'altérant et se colorant fortement par l'élévation de température qu'il est nécessaire de lui faire subir pour obtenir cette densité, ou peut-être par l'action combinée de cette température haute et de l'air du ballon. Au reste, la composition du camphre artificiel de citron, comparée à celle du camphre de térébenthine, laisse peu de doute sur l'état de condensation des élémens qui constituent ces deux huiles.

3287. *Camphre artificiel d'essence de citron.* Ce corps s'obtient, en faisant passer du gaz acide hydrochlorique dans de l'essence de citron. L'acide hydrochlorique est absorbé en grande quantité, et l'essence se convertit, grande partie, en camphre artificiel, si elle est bien rectifiée et refroidie artificiellement, et si l'acide hydrochlorique qu'on y fait arriver a été préalablement desséché. Quand l'opération est terminée, on recueille sur un filtre la cristallisation qui s'est formée. On abandonne l'eau-mère dans une capsule exposée à l'air; elle se prend bientôt en masse. En répétant cette opération sur les eaux-mères successives, elle donne de nouveaux cristaux, et l'on obtient de cette manière en camphre artificiel plus du poids de l'essence employée. Il reste cependant toujours, une quantité variable de produit liquide, d'une odeur aromatique qui rappelle celle du thym, et qui paraît contenir plus d'acide hydrochlorique que le produit solide.

Le camphre artificiel de citron, lorsqu'il est pur, est d'une blancheur parfaite, d'une odeur faible, non désagréable. Il cristallise, selon M. de Saussure, en prismes droits quadrangulaires, quelquefois très-aplatis. Ces cristaux sont lamelleux, nacrés, et possédant beaucoup d'éclat.

Cette substance entre en fusion vers 41°. Elle fond par conséquent aisément dans l'eau bouillante, qui la dépouille

de l'excès d'acide hydrochlorique qu'elle pourrait contenir, et qui ne lui fait subir aucune altération. La masse fondue, cristallise toujours sous un aspect très-brillant par le refroidissement.

Ce corps se décompose partiellement par la distillation, et d'autant plus que la distillation est plus lente. Le produit qu'on recueille contient une huile liquide, blanche, transparente, qui est chargée d'acide hydrochlorique, et qui tient en dissolution une quantité de camphre variable.

Le camphre artificiel de citron m'a offert la composition suivante :

20 at. carbone	57,97
18 at. hydrogène	8,51
2 at. chlore	33,52
	100,00

C'est-à-dire, qu'il se représente exactement par la formule

$$C^{20} H^{16}, Ch^{2} H^{2}$$

Dans laquelle, tout porte à croire que l'essence et l'acide sont combinés à volumes égaux.

Le camphre de citron serait donc formé d'un volume d'acide hydrochlorique et d'un volume d'un hydrogène carboné contenant cinq volumes de carbone pour quatre d'hydrogène. C'est, comme on voit, le même rapport que dans la base du camphre artificiel de térébenthine, mais avec une condensation moitié moindre. Ces deux huiles offrent donc un cas d'isomérie, puisqu'elles sont composées des mêmes élémens, unis dans les mêmes rapports, mais avec une capacité de saturation différente.

Comme le camphre de térébenthine, le camphre de citron se décompose au moyen des alcalis, et fournit une huile qui possède, d'après mon ananlyse, la même composition que l'essence employée.

CHAPITRE XVI.

Huile *de copahu*, *résine et baume de copahu.*

3288. On trouve dans le commerce une substance connue sous le nom de baume de copahu, qui s'extrait, au Brésil et aux Antilles, de plusieurs plantes du genre *copaïfera*. Elle s'obtient, par incision, à la manière de la térébenthine commune, avec laquelle nous allons lui trouver une grande analogie.

Le baume de copahu se compose d'une résine acide et cristallisable, et d'une huile volatile, qui en forment la presque totalité. Les proportions peuvent varier un peu, mais en général il renferme 40 à 45 p. °/₀ d'huile volatile, et 50 p. °/₀ de résine acide. Il contient en outre un peu de résine molle, et quelquefois des traces d'eau. Notre objet n'est pas d'examiner ici le baume de copahu en lui-même, mais seulement les produits qu'on en extrait, car le baume n'est qu'un mélange qui sera étudié plus tard avec attention.

Par la distillation, le baume de copahu fournit son huile volatile et laisse une résine jaune et transparente. Celle-ci, traitée par le naphte, s'y dissout presque entièrement. On obtient un ou deux centièmes d'un résidu insoluble, qui constitue la résine molle. La partie soluble est au contraire la résine cristallisable et acide.

Huile de copahu. Cette huile, convenablement rectifiée, puis séchée par quelques heures de digestion avec du chlorure de calcium, possède une densité de 0,878. Elle bout à 245°. Elle est d'ailleurs incolore, âcre et d'une odeur aromatique particulière. L'alcool absolu en dissout

les deux cinquièmes de son poids. Il faut, au contraire, vingt-cinq parties d'esprit de vin du commerce pour en dissoudre une partie. Le sulfure de carbone, l'éther sulfurique la dissolvent en toutes proportions. Le potassium s'y conserve sans altération. Elle dissout le soufre et le phosphore; elle absorbe le chlore en devenant trouble et visqueuse. Elle dissout l'iode et se colore; mais si l'on fait tomber quelques gouttes d'huile sur l'iode, il y a dégagement de chaleur et production subite d'acide hydriodique.

L'acide sulfurique concentré lui communique une couleur hyacinthe et une consistance résineuse; le mélange s'échauffe beaucoup. L'acide nitrique faible la convertit en une substance résineuse; l'acide concentré l'attaque subitement, avec production de gaz et de vapeurs abondans.

L'acide hydrochlorique se combine avec elle et forme un sel cristallisable. Elle dissout les acides succinique, benzoïque et hydrocyanique sans s'y combiner.

Les propriétés de cette huile et une analyse de MM. Henry et Plisson avaient appris qu'elle ne renfermait pas d'oxigène. Les recherches récentes de M. Blanchet nous ont mieux fait connaître sa nature : elle est isomérique avec l'essence de citron et se compose, comme elle, de $C^{20} H^{16}$, avec le même mode de condensation.

3289. *Hydrochlorate d'huile de copahu.* Quand on fait passer du gaz hydrochlorique sec dans de l'huile de copahu, il se dépose des cristaux, et il reste un produit huileux fumant et saturé d'acide.

Les cristaux sont incolores, d'une odeur camphrée, d'une saveur amère et aromatique, insolubles dans l'eau et solubles dans l'alcool. L'acide nitrique les dissout sans les altérer. L'acide sulfurique ne les attaque pas. Ils entrent en fusion à 54° et en ébullition à 185°.

Ce composé, qui diffère véritablement de l'hydrochlorate d'essence de citron par ses propriétés chimiques ou

physiques, offre néanmoins, d'après M. Blanchet, la même composition, et doit se représenter par $C^{20} H^{16}, Ch^2 H^2$.

3290. *Acide copahuvique.* Pour éviter les périphrases, nous nommons ainsi la résine cristallisable et acide dont il a été question plus haut.

Pour l'obtenir cristallisée, Schweitzer dissout neuf parties de baume de copahu dans deux parties d'ammoniaque et abandonne le mélange au repos dans un endroit frais. Les cristaux qui s'y forment étant extraits, lavés avec de l'éther et redissous dans l'alcool, fournissent par évaporation spontanée, l'acide copahuvique pur. Il paraît que l'ammoniaque abandonne l'acide. Il n'est pas bien certain que ce produit cristallisable et la résine soluble dans l'huile de pétrole, soient identiques, et cette dernière pourrait bien contenir plusieurs produits.

M. Rose a étudié récemment cette résine cristallisée et a trouvé qu'elle se combine avec les bases, en donnant naissance à des corps qui ont toutes les propriétés des sels. Elle constitue donc un véritable acide.

Elle possède la même composition que la colophane : cette composition est donc représentée par $C^{80} H^{64} O^4$.

Pour déterminer son poids atomique, M. Rose a analysé le sel qu'elle produit avec l'oxide d'argent. On prépare ce sel en versant une dissolution alcoolique de nitrate d'argent dans une dissolution de résine dans l'alcool. En ajoutant un peu d'ammoniaque, il se précipite un composé de résine et d'oxide d'argent qui se dissoudrait complétement dans un excès d'ammoniaque. Le précipité est cristallin et conserve sa structure cristalline, même après sa dessiccation. Il est peu soluble dans l'alcool.

D'après l'analyse de M. Rose, l'acide contient quatre fois plus d'oxigène que l'oxide, et le sel d'argent est représenté par

$$C^{80} H^{64} O^4, Ag O.$$

L'acide copahuvique donne des combinaisons également bien définies avec l'oxide de plomb et la chaux. Ces sels présentent une composition analogue à celle du sel d'argent.

On a étudié, depuis long-temps, les produits quise forment, quand on combine la résine de copahu soluble dans le naphte, avec les bases minérales.

Avec la potasse, cette résine forme un composé soluble, amer, d'une odeur désagréable et facilement décomposé par les acides. La soude se comporte de même.

Avec l'ammoniaque, elle forme un composé soluble dans l'éther et l'alcool, mais pas dans l'eau. Par double décomposition, on se procure tous les autres composés qui ne sont pas solubles dans l'eau. Celui de magnésie, obtenu à l'aide du copahuvate de potasse et du sulfate de magnésie, est un précipité qui se laisse pétrir et qui conserve quelque cohérence après la dessication.

Les acétates des dernières sections sont précipités par une solution alcoolique d'acide copahuvique. L'alcool dissout la plupart des copahuvates insolubles dans l'eau. L'éther les dissout presque tous.

Il résulte évidemment des recherches dont le baume de copahu a été l'objet, qu'il renferme une ou plusieurs huiles isomériques avec l'essence de citron, qui, en s'oxidant, donnent naissance à des résines isomériques elles-mêmes avec la colophane.

CHAPITRE XVII.

Huile *de térébenthine et ses combinaisons.*

Kind, *Ann. de chim.*, t. 51, p. 270.
Trommsdorff, *Ann. de chim.*, t. 51, p. 272.
Clusel, Chomet et Boullay, *Annal. de chim.*, t. 51, p. 270.
Thénard, *Mém. d'Arcueil*, t. 2, p. 26.
Théodore de Saussure, *Ann. de ch. et de phys.*, t. 13, p. 239.
Houton Labillardière, *Journ. de pharm.*, t. 4, p. 1.
Oppermann, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 47, p. 225.
J. Dumas, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 50, p. 225.
J. Dumas, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 52, p. 400.
Blanchet et Sell, *Journ. de pharm.*, t. 20. p. 224.
Boissenot et Persoz, *Jour. de pharm.*, t. 2, p. 214.

3291. L'essence de térébenthine s'extrait en distillant avec de l'eau une résine molle, presque liquide, connue sous le nom de térébenthine et qui provient de différentes espèces du genre pinus.

Telle qu'on la rencontre dans le commerce, elle contient plus ou moins de résine formée par l'action de l'air, et, pour l'avoir pure, il faut la distiller une seconde fois avec de l'eau, ou au moins à une température très-ménagée.

Lorsqu'elle est pure, elle est incolore, limpide, très-fluide et douée d'une odeur particulière désagréable. A 22°, sa densité est de 0,86 d'après M. de Saussure. Elle entre en ébullition à 156°.

L'essence de térébenthine a été analysée par un grand

nombre de chimistes : ces analyses présentent des différences qui sont uniquement dues à l'eau, qui peut rester interposée dans l'essence. Cette propriété suffit pour expliquer pourquoi quelques chimistes ont trouvé de 4 à 5 pour 100 d'oxigène dans cette essence, tandis qu'en réalité elle n'en contient pas, quand elle est pure.

Pour l'obtenir à cet état, il suffit d'agiter l'essence du commerce avec un peu de chaux vive, pour la priver d'acide et d'eau. On la sépare de la chaux et on la distille avec précaution. Le produit obtenu, redistillé une seconde fois, doit ensuite être digéré pendant vingt-quatre heures avec du chlorure de calcium concassé, qui s'empare de l'eau que l'essence pourrait encore renfermer. J'ai trouvé que l'essence ainsi purifiée, possède une composition constante. Il résulte néanmoins, de quelques expériences de MM. Blanchet et Sell, et de l'ensemble des observations faites relativement à l'action de l'acide hydrochlorique sur cette huile, qu'elle renferme deux ou plusieurs huiles distinctes, mais probablement isomériques. Ce sujet réclame de nouvelles recherches que l'état de nos connaissances rend faciles. Les propriétés et la composition de l'huile de térébenthine n'ont été étudiées que sur l'huile commune rectifiée.

Elle est composée d'après mon analyse de :

40 at. carbone	1530,40	88,5
32 at. hydrogène	200,00	11,5
	1730,40	100,0

J'ai pris la densité de sa vapeur plusieurs fois, elle s'est toujours trouvée égale à 4,765 ou 4,764, le calcul donne :

10 vol. vapeur de carbone	4,213
8 vol. hydrogène	0,550
	4,763

3292. *Hydrochlorate d'essence de térébenthine.* Parmi les diverses combinaisons que l'essence de térébenthine paraît produire avec les acides, il en est une fort remarquable, et qui a fixé l'attention d'un grand nombre de chimistes. Je veux parler de la matière obtenue par la combinaison de cette essence et l'acide hydrochlorique, et désignée sous le nom de camphre artificiel. Ce corps a été découvert par Kind.

Pour l'obtenir, on fait passer lentement du gaz acide hydrochlorique sec dans de l'huile entourée de glace. Sans cette précaution, elle s'échauffe, et l'acide hydrochlorique n'est pas absorbé aussi parfaitement. On abandonne la masse à elle-même pendant 24 heures et on obtient alors une quantité plus ou moins grande d'une substance blanche et cristalline, qui s'est déposée d'une eau-mère brune et fumante. Les chimistes qui ont essayé de convertir l'essence de térébenthine en camphre artificiel ne sont nullement d'accord sur la quantité qu'on peut en obtenir : les uns admettent que l'essence n'en fournit que le quart de son poids, d'autres en ont obtenu le tiers, ou la moitié. Enfin M. Thénard, qui a fait l'expérience avec un soin particulier, a trouvé que 100 p. d'essence donnaient jusqu'à 110 p. de camphre cristallisé : ces 100 p. d'essence avaient absorbé près du tiers de leur poids d'acide hydrochlorique et le camphre avait été séparé, par expression, d'un liquide acide, incolore, fumant, qui formait environ la cinquième partie du poids de l'essence employée.

Ces variations, dans les quantités de camphre produit, dépendent d'une circonstance signalée par MM. Blanchet et Sell. Ces chimistes admettent que l'essence de térébenthine renferme deux essences isomériques, capables de s'unir toutes les deux aux acides. L'une d'elles formerait le camphre artificiel proprement dit, et l'autre produirait un composé liquide. Cette dernière n'a pas été étu-

diée, mais son existence, qui ne paraît pas douteuse, suffit pour expliquer les variations qu'on vient de signaler, l'essence du commerce pouvant en renfermer plus ou moins.

La composition du camphre artificiel de térébenthine est la suivante :

40 at. carbone	70,03
34 at. hydrogène	9,72
2 at. chlore	20,25
	100,00

Cette composition se représente par la formule

$$C^{40} H^{32}, Ch^2 H^2,$$

c'est-à-dire par des volumes égaux d'essence et d'acide.

Comme cette analyse différait de celle qui a été assignée à ce corps par M. Oppermann, elle a été exécutée sur du camphre préparé avec de l'essence de térébenthine bien rectifiée, et que j'avais purifiée moi-même avec un soin minutieux.

Le camphre artificiel ou mieux l'hydrochlorate d'essence de térébenthine se présente sous la forme de cristaux plus ou moins volumineux, selon le soin qu'on a mis à les obtenir, d'un blanc de neige, lorsqu'ils sont purs ; d'une odeur particulière, rappelant celle du camphre ordinaire. Cette substance est fusible au dessus de 100°, l'alcool à 0,806 en dissout à 14°, le tiers de son poids, et si l'on sature la dissolution à une température plus élevée, l'excès cristallise par le refroidissement. Ce corps est volatil, mais non sans altération ; car si on essaie de le distiller dans une cornue, le produit obtenu est toujours acide et exhale une odeur piquante d'acide hydrochlorique, ce qui est l'indice d'une décomposition partielle.

M. Oppermann a montré que le camphre artificiel décomposé par la chaux se transforme en chlorure de calcium et eau, son hydrogène carboné étant mis en liberté. Cette expérience réussit très-bien, en distillant rapidement

au bain d'huile, un mélange de camphre artificiel et de deux ou trois fois son poids de chaux vive. Le produit obtenu, mêlé de chaux, est distillé de la même manière cinq ou six fois. On obtient enfin les trois quarts du poids du camphre employé, en une huile incolore qui offre la même composition que l'essence de térébenthine.

Pour la débarrasser de quelques traces de camphre artificiel qu'elle conserve obstinément, on peut la distiller sur la baryte ou sur l'alliage de potassium et d'antimoine. En recueillant séparément les premiers produits, on obtient en définitive une huile claire, qui ressemble à l'essence de térébenthine par sa composition élémentaire, la densité de sa vapeur et presque toutes ses propriétés; mais qui se prend en masse, sous l'influence de l'acide hydrochlorique, sans donner de résidu liquide. C'est la base du camphre artificiel, dégagée de l'autre huile qui l'accompagne dans l'essence commune.

Quand on fait passer de l'acide hydrochlorique dans de l'essence de térébenthine, indépendamment de la matière que je viens de décrire, il se produit, en effet, une combinaison liquide fumante, qui est plus légère que l'eau et à laquelle l'eau n'enlève pas son acide. Cette substance possède une odeur particulière, très-piquante. A la distillation, elle donne d'abord le gaz hydrochlorique qui y était simplement dissous, puis ensuite quelques gouttes d'une huile épaisse, et enfin une huile jaune clair qui passe pour être la combinaison elle-même. Il reste dans la cornue une substance qui ressemble à de la poix et qui paraît être le produit d'une altération de la matière. Si l'on traite la combinaison liquide par le carbonate de soude, celui-ci s'empare de l'excès d'acide, et la combinaison devient incolore et plus légère. L'étude de cette substance laisse encore beaucoup à désirer; l'analyse n'en a pas été faite. Elle offrirait quelque difficulté, car ce produit doit consister en une combinaison liquide à la température ordinaire,

contenant du camphre artificiel solide, qu'il serait difficile d'exclure d'une manière absolue.

3293. *Hydrate d'essence de térébenthine.* Il nous semble que c'est sous ce nom qu'il convient de désigner une substance aperçue ou étudiée par un grand nombre de chimistes, mais sur laquelle nous manquons toutefois de données précises, comme on va le voir.

Geoffroy avait obtenu par la distillation de l'huile de térébenthine un sublimé cristallin. Tingry avait remarqué que cette huile, abandonnée à elle-même dans des flacons, en tapissait les parois de cristaux aiguillés. MM. Boissenot et Persoz ont de leur côté obtenu des cristaux en exposant l'essence à 17° au dessous de zéro. Il est présumable que les cristaux obtenus dans les deux premiers cas sont identiques et que les derniers constituent un produit distinct sur lequel nous manquons de renseignemens.

Il est certain que l'essence de térébenthine humide, abandonnée à elle-même, produit des cristaux qui se développent à chaque point du vase occupé par une gouttelette d'eau. Ce sont ceux que Tingry avait observés, et qu'on retrouve dans presque tous les vieux flacons d'essence de térébenthine. Dans un ballon qui contenait de l'essence et de l'eau, j'ai pu suivre les progrès de leur formation, et j'ai vu chaque goutte d'eau se convertir en quelques jours, en un groupe de cristaux.

Il est également certain, qu'en distillant de l'essence ancienne avec de l'eau, on obtient un liquide aqueux qui renferme plus ou moins de ce même produit.

Enfin, il est présumable que cette matière se développe également dans d'autres huiles essentielles, telles que l'huile de basilic et celle de cardamome, comme on le verra plus bas.

Voici les propriétés qu'on attribue à cette substance.

Elle est incolore, insipide et inodore. Elle cristallise en prismes rhomboïdaux de 84 et 96°. Ces prismes forment

ordinairement des groupes étoilés. Elle est plus pesante que l'eau. Jetée sur un charbon ardent, elle fond et se volatilise en une fumée blanche, épaisse et d'une odeur résineuse. Elle fond vers 150° et se sublime vers 155°; ces deux points paraissent mal déterminés. Elle exige 200 parties d'eau froide pour se dissoudre, mais elle se dissout dans 22 p. d'eau bouillante et cristallise par le refroidissement de la liqueur. L'alcool la dissout; l'eau la précipite de cette dissolution; l'éther la dissout aussi; l'huile de térébenthine bouillante la dissout, mais la retient à froid; l'huile d'œillette la dissout aussi à chaud; mais par le refroidissement, elle la laisse cristalliser.

L'acide sulfurique concentré la dissout, se colore en rouge, et prend une odeur musquée; l'eau la précipite de cette dissolution. L'acide nitrique concentré la dissout à froid et la décompose à chaud; l'acide acétique la dissout très-facilement, même à froid. Il paraît qu'elle existe en dissolution à la faveur de cet acide dans l'eau, qui distille avec l'essence de térébenthine. L'acide hydrochlorique la dissout à chaud.

Quand on la distille avec de l'acide phosphorique syrupeux, on obtient de l'eau et une huile fluide qui possède une odeur de romarin ou de camphre. Il est probable que l'acide s'est emparé de l'eau, et que l'huile de térébenthine a été mise en liberté.

Toutes les propriétés de ce corps s'accordent donc avec l'analyse qui nous engage, M. Péligot et moi, à le considérer comme un hydrate d'essence de térébenthine. Celle-ci, faite sur des cristaux déposés spontanément dans l'essence de térébenthine, dans l'essence de basilic et dans l'essence de *cardamomum minus*, a donné les mêmes résultats; savoir :

C^{40}	1530,4	63,6
H^{44}	275,0	11,4
O^{6}	600,0	25,0
	2405,4	100,0

c'sst-à-dire, $C^{40} H^{32} + H^{12} O^6$.

A la vérité, n'ayant pas eu ces trois matières en quantité suffisante pour les étudier, nous n'oserions assurer qu'elles soient identiques, bien que cela soit probable. Mais on peut assurer, du moins, que si elles ne sont pas identiques, elles sont isomériques. En tout cas, la formule dont il s'agit serait bien celle de l'hydrate de térébenthine le plus ordinaire.

Une substance qui se forme par le simple concours de l'eau et de l'huile de térébenthine doit se retrouver dans une foule d'occasions. Les résines en présenteront sans aucun doute des quantités plus ou moins notables, quand on saura mieux les étudier.

Reste à examiner le produit qui se dépose des essences de térébenthine fortement refroidies.

3294. *Colophane.* Quand on soumet la térébenthine à une distillation ménagée, on obtient de l'huile volatile et un résidu résineux auquel on donne le nom de colophane. Cette matière a pour composition $C^{80} H^{64} O^4$, c'est-à-dire qu'elle se représente par de l'essence de térébenthine oxigénée. Cependant il ne faudrait pas y voir un produit homogène, car, d'après M. Unverdorben, la colophane peut se diviser en deux résines acides distinctes.

Pour les séparer, on traite à froid la colophane par de l'alcool à 72 centièmes, et on l'épuise à l'aide de ce dissolvant.

Le résidu insoluble, traité par l'alcool bouillant, s'y dissout tout entier et cristallise par le refroidissement. C'est l'acide sylvique.

La portion dissoute par l'alcool froid, précipitée par une dissolution alcoolique d'acétate de cuivre, donne un sel, qui est le pinate de cuivre, d'où l'on retire l'acide pinique au moyen d'un acide quelconque.

L'acide sylvique et l'acide pinique constituent presque la totalité de la colophane. Cependant, on y trouve encore

des traces d'une résine indifférente, soluble dans l'alcool froid, mais que l'acétate de cuivre ne précipite point.

L'acide sylvique est incolore, cristallisé en prismes rhomboïdaux terminés par quatre facettes; ils sont ordinairement si larges, qu'ils ressemblent à des tables. Il fond au dessus de 100°. L'eau ne le dissout pas, mais l'alcool et l'éther le dissolvent facilement. L'alcool à 72 centièmes bouillant en prend le tiers de son poids, mais il l'abandonne en grande partie par le refroidissement sous forme cristallisée. L'eau le précipite de ses dissolutions alcooliques. Les huiles volatiles ou grasses le dissolvent en toutes proportions.

L'acide sulfurique concentré le dissout; l'eau le précipite de cette dissolution; mais selon M. Unverdorben, le précipité possède les propriétés de l'acide pinique. L'acide nitrique le convertit en un autre acide résineux.

Les sylvates de potasse, de soude et d'ammoniaque sont solubles dans l'eau. Ceux des autres bases ne s'y dissolvent pas; mais l'éther et même l'alcool les dissolvent souvent. Le sylvate de magnésie en particulier est soluble dans l'alcool.

L'acide sylvique possède la même composition que la colophane. Elle peut être considérée comme un oxide d'essence de térébenthine dont la formule est représentée par

C^{80}	3060,8	79,28
H^{64}	400,0	10,36
O^4	400,0	10.36
	3860,8	100,00

La solution de l'acide sylvique dans l'alcool n'est pas troublée par l'ammoniaque liquide. Cet alcali le dissout facilement, après qu'il a été précipité par l'eau de sa dissolution alcoolique. La potasse agit de la même manière, à moins qu'on n'en mette un excès, qui précipite alors un sous-sylvate de potasse, combinaison peu soluble dans un excès de base.

Quand on met en contact l'acide sylvique dissous dans l'alcool avec une dissolution alcoolique de nitrate d'argent, il ne se fait aucun précipité; mais si on ajoute un peu d'ammoniaque à la liqueur, on obtient un précipité blanc, pulvérulent, soluble dans l'alcool, soluble aussi dans un excès d'ammoniaque. C'est le sylvate d'argent.

La dissolution alcoolique d'acide sylvique donne un précipité, lorsqu'on la mêle avec une dissolution également alcoolique d'acétate de plomb. On peut purifier le produit en le lavant plusieurs fois avec de l'alcool, car il n'y est pas soluble. C'est un sylvate de plomb, qui est sous la forme d'une poudre blanche non cristalline, il fond à une douce chaleur, comme une résine.

Les sylvates d'argent et de plomb possèdent, d'après M. Rose, la même composition; l'acide renferme quatre fois plus d'oxigène que la base; leur formule est donc

$$C^{80} H^{64} O^4 + RO.$$

L'acide pinique ressemble tout-à-fait à la colophane. Il se dissout dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses ou volatiles, mais point dans l'eau. Ses dissolutions s'altèrent à l'air, l'acide paraissant s'oxigéner davantage.

Les pinates de potasse, de soude et d'ammoniaque se dissolvent dans l'eau, mais s'en séparent par l'addition d'un sel alcalin quelconque.

Les pinates des autres bases sont insolubles dans l'eau; ils sont fort souvent insolubles dans l'alcool, mais beaucoup se dissolvent dans l'éther.

D'après M. H. Rose, l'acide pinique est absolument isomérique avec l'acide sylvique et se représente comme lui, par $C^{80} H^{64} O^4$.

Il est présumable que ces deux acides résultent de l'oxidation spontanée des deux huiles qui composent l'essence de térébenthine commune. Cependant il faudrait des expériences précises pour le démontrer.

CHAPITRE XVIII.

SELS AMMONIACAUX, *et amides formées par les acides minéraux.*

3295. Les diverses combinaisons que l'ammoniaque constitue en s'unissant aux acides, ont toujours excité l'intérêt des chimistes, et cet intérêt s'est encore augmenté dans ces derniers temps, par suite de l'analogie incontestable qui existe entre ces composés et les matières éthérées dont on vient de lire l'histoire.

L'ammoniaque joue, comme on sait, le rôle d'une base énergique, capable de rivaliser avec les bases alcalines et occupant à peu près le même rang que la magnésie dans l'ordre selon lequel elles tendent à s'unir aux acides. Pour remplacer une quantité de base contenant un atome d'oxigène, il faut quatre volumes d'ammoniaque. Son équivalent est donc représenté par

2 at. azote	177,02	82,53
6 at. hydrogène	37,50	17,47
1 at. ammoniaque	214,52	100,00

En appelant atome la quantité de ce corps qui sature la même quantité d'acide qu'un atome de potasse.

Tous les hydracides se combinent avec l'ammoniaque sèche et ordinairement il en résulte des composés formés de volumes égaux des deux gaz. Ces composés sont tous volatils sans décomposition et anhydres. Ils sont tous solubles et on retrouve facilement dans leurs dissolutions les caractères les plus délicats de l'acide qui leur a donné naissance, ce qui les distingue des éthers proprement dits.

Les acides oxigénés secs ne se combinent point avec l'ammoniaque, sans lui faire éprouver une profonde altération et sans subir eux-mêmes une modification évidente, qui donne naissance à des composés analogues aux amides. On examinera plus loin ces phénomènes, relativement aux acides sulfu ique et sulfureux.

Les acides oxigénés, sous l'influence de l'eau, se combinent avec l'ammoniaque et constituent ainsi des sels qui sont toujours hydratés, si l'on s'en tient du moins aux épreuves tentées jusqu'ici sur ces composés.

On peut donc se représenter de la manière suivante, les combinaisons que nous venons de signaler.

Hydrochlorate d'ammoniaque	$Ch^2 H^2, Az^2 H^6$
Sulfate anhydre	$S O^3, Az^2 H^6$
Sulfate hydraté	$S O^3, Az^2 H^6, H^2 O$

Le sulfate anhydre possède des propriétés telles, qu'on peut préférer avec raison, une formule analogue à celle d'une amide hydratée

$$S O^2, Az^2 H^4, H^2 O$$

Les combinaisons ammoniacales, de même que celles des carbures d'hydrogène déjà étudiés, se laissent donc représenter par des formules d'une forme générale. Quatre volumes de ces bases hydrogénées remplaçent toujours un atome de potasse, comme on l'a déjà remarqué.

3296. C'est néanmoins ici le cas de faire ressortir une théorie proposée déjà par M. Ampère, à l'occasion des combinaisons singulières qu'on a décrites sous les noms d'hydrures ammoniacaux de mercure ou de potassium et de mercure. Ces composés qu'on a, avec tant de motifs, comparés aux alliages, renfermeraient, selon M. Ampère, une espèce de métal formé de 2 volumes d'azote pour 8 volumes d'hydrogène. Rien n'empêche de classer un tel composé à côté

des métaux, quand on range déjà le cyanogène à côté du chlore et des autres corps non métalliques analogues.

On aurait, cette base admise, la série suivante :

$Az^2 H^4$ corps analogue au chlore, existant dans les amides.
$Az^2 H^6$ ammoniaque.
$Az^2 H^8$ corps analogue aux métaux. Ammonium.
$Az^2 H^8 O$ protoxide d'ammonium.
$Az^2 H^8, Ch^2$ hydrochlorate d'ammoniaque ou plutôt chlorure d'ammonium.
$Az^2 H^8 O, S O^3$ sulfate d'ammoniaque ou plutôt sulfate de protoxide d'ammonium,

et ainsi de suite pour les divers sels d'ammoniaque connus. Relativement à la combinaison qui se forme entre l'acide sulfurique anhydre, par exemple, et l'ammoniaque, elle serait nécessairement considérée comme une amide.

Voici les avantages principaux de cette théorie, autant que je puis les apprécier.

Elle explique la formation des amalgames si remarquables qui en a donné la première idée.

Elle fait disparaître les hydrochlorates, hydriodates et autres sels d'ammoniaque analogues, dont l'existence embarrasse la théorie des chlorures, iodures, etc.

Elle donne une simplicité parfaite aux formules des chlorures doubles, iodures doubles et autres composés analogues qui renferment des combinaisons ammoniacales ; tandis que dans l'autre théorie, ces formules sont compliquées et d'une forme inusitée.

Elle rend bien compte du rôle basique de l'ammoniaque, puisque ce n'est plus elle qui joue le rôle de base, mais un oxide qui se produit par l'union de l'ammoniaque et de l'eau. Cet oxide devient donc tout-à-fait comparable à la potasse ou à la soude.

Elle explique mieux l'isomorphisme des sels ammoniacaux avec les combinaisons analogues du potassium ou du

sodium; car l'ammonium remplace partout le potassium, par exemple, et l'oxide d'ammonium, la potasse.

Voici maintenant ses inconvéniens :

Elle repose sur l'existence d'une combinaison Az^2, H^8, qui n'a pas été isolée ;

Et sur l'existence d'un oxide d'ammonium, $Az^2 H^8 O$, qui nous est parfaitement inconnu, bien que l'ammoniaque et l'eau puissent le produire en se combinant et que l'on ait mis ces deux corps en présence dans les circonstances les plus favorables à la combinaison.

Elle conduit à supposer l'existence d'un grand nombre de combinaisons inconnues, qui remplaceraient tous les composés hydrogénés connus, dans les produits que ceux-ci forment en s'unissant aux acides.

Elle oblige donc à admettre un grand nombre de carbures d'hydrogène hypothétiques, jouant le rôle de métaux, chose possible, mais difficile à admettre sans preuve.

Ainsi, comme on l'a déjà signalé, la théorie des éthers et celle des combinaisons ammoniacales se trouvent liées si étroitement qu'elles se décideront probablement l'une par l'autre. Ceux qui attribuent le rôle de base à l'éther sulfurique, admettront l'oxide d'ammonium; ceux qui regardent l'ammoniaque comme une base, doivent attribuer le même rôle à l'hydrogène carboné et à ses analogues. En montrant que les deux théories sont admissibles, nous avons donné une juste idée de l'état de la question; en préférant le dernier point de vue, nous avons suivi l'opinion générale.

Les chimistes qui ont porté leur attention sur la philosophie de la science ont tous été frappés des difficultés que l'histoire de l'ammoniaque faisait naître, et ont cherché dès long-temps à y découvrir quelque radical métallique, afin de ramener ce corps dans la grande famille des oxides. Après les tentatives inutiles de Davy et de M. Berzélius, faites il y a vingt ans, on en est revenu à l'idée pre-

mière qui consiste à regarder l'ammoniaque comme jouant le rôle de base par elle-même. Cette discussion, presque oubliée, se trouve rajeunie par sa connexion avec la théorie des éthers.

Il est impossible de méconnaître ce qu'il y a de large et de grand, dans le point de vue qui ramenerait toutes ces combinaisons si diverses aux lois connues qui règlent celles des oxides métalliques. On ne s'étonnera donc pas si, en mainte occasion, malgré les motifs qui m'ont porté à adopter l'opinion contraire, j'ai penché vers celle-ci.

D'un autre côté, toutefois, ce n'est point comme fait isolé, qu'on attribue à l'ammoniaque le rôle d'une base alcaline. On y voit une conséquence d'un principe qui n'est pas moins étendu que le précédent, ni moins digne d'attention. N'est-il pas naturel d'admettre, en effet, que l'hydrogène, en s'unissant aux corps simples, puisse constituer tantôt des acides, tantôt des bases, selon que ses propriétés prédominent ou succombent en présence de l'élément antagoniste ?

Si la théorie de l'ammonium eût été généralement admise, c'est à l'éther sulfurique et à ses analogues qu'on aurait attribué le rôle de base. Dans l'ensemble des phénomènes connus, il n'y a que ceux qui se rapportent à la théorie des substitutions qui ne puissent s'expliquer que dans une seule hypothèse, celle qui est admise dans cet ouvrage. Voilà, si je ne me trompe, l'état de la question, au moment où j'écris ces lignes. Comme dans toutes les époques de transition dans les sciences, les faits nombreux étudiés depuis quelques années, au lieu d'éclaircir la question qui a fait naître les premières difficultés, ont au contraire augmenté nos doutes, en élargissant le cercle de la discussion.

Laissant de côté ces hypothèses, nous nous en tiendrons ici à l'expression pure et simple des faits, jusqu'à ce que

l'expérience ait prononcé. Nous regarderons donc l'ammoniaque comme base par elle-même.

3297. Les caractères généraux des sels ammoniacaux méritent quelque attention, en ce qu'ils sont fort analogues à ceux des sels de potasse ou de soude, quoique leur composition les rapproche beaucoup des éthers, qui en diffèrent tant par leurs propriétés.

Ils sont tous solubles, incolores, d'une saveur piquante. Ils sont tous solides, à l'exception du fluoborate basique. Ils sont neutres, alcalins ou acides selon les proportions d'acide et de base. Les sels basiques ont ordinairement une odeur ammoniacale.

Beaucoup d'entre eux, et particulièrement ceux qui renferment des acides gazeux, se volatilisent sans altération. Ceux qui contiennent des acides oxigénés et stables se décomposent par la chaleur, en donnant divers produits, parmi lesquels il faudrait chercher des amides.

Le chlore en décompose toujours la base, en formant du chlorure d'azote, ou en dégageant l'azote.

L'amalgame de potassium produit avec tous ces sels l'hydrure ammoniacal déjà étudié.

Les bases de la première section en dégagent l'ammoniaque à froid. La magnésie produit cet effet d'une manière partielle, et il en est de même des oxides de zinc, de cuivre, de nickel, de cobalt et en général des oxides qui forment des sels doubles avec l'ammoniaque.

Dans les sels ammoniacaux, l'acide se retrouve avec tous ses caractères. Ainsi, l'hydrochlorate précipite les sels d'argent et possède toutes les propriétés des chlorures dissous; le sulfate précipite les sels barytiques et ressemble entièrement aux sulfates métalliques solubles, etc.

On peut donc établir, d'une manière certaine, que dans cette classe de sels, la base et l'acide obéissent avec facilité et promptitude aux lois qui régissent les réactions des acides, des bases ou des sels sur les sels, c'est-à-dire aux lois si fécondes posées par Berthollet.

Les éthers composés, au contraire, résistent à ces réactions, comme si une affinité trop énergique en retenait les molécules combinées et qu'il fut nécessaire de faire concourir l'action du temps avec celle des réactifs ordinaires pour déterminer leur séparation.

Nous allons étudier maintenant les principaux caractères des espèces les plus importantes de ce genre de sels.

3298. *Hydrochlorate d'ammoniaque.* On désigne aussi ce sel sous le nom de sel ammoniac et de muriate d'ammoniaque.

Ce sel a long-temps été employé exclusivement pour obtenir presque toutes les combinaisons de l'ammoniaque. Il possède en outre quelques usages industriels, qui lui ont acquis une assez grande importance. Autrefois on le tirait entièrement d'Égypte. Maintenant sa fabrication peut se faire et s'exécute en tout pays.

En Egypte, où le combustible ordinaire est rare, on emploie, pour le remplacer, la fiente des chameaux. La combustion de cette fiente fournit une suie qui s'attache aux parois des cheminées, et qu'on récolte pour en extraire ensuite, par sublimation, le sel ammoniac.

On prépare aujourd'hui l'hydrochlorate d'ammoniaque, en Europe, au moyen de la distillation des matières animales, qui fournissent toutes, durant leur décomposition par la chaleur, une grande quantité d'ammoniaque à l'état de carbonate ou d'acétate. Le détail des procédés, qu'on emploie en grand pour la préparation de ce sel, se trouvera dans le dernier volume de cet ouvrage. J'en donnerai seulement ici une description succincte.

Pour préparer l'hydrochlorate d'ammoniaque, on distille des os ou d'autres débris animaux dans des cornues de fonte. On recueille dans les récipiens une liqueur brune, contenant beaucoup de carbonate d'ammoniaque et de l'huile empyreumatique. On filtre cette liqueur au travers d'une couche de plâtre, réduit en poudre. De

là, résulte une double décomposition. Le carbonate d'ammoniaque se change en sulfate d'ammoniaque, et le sulfate de chaux en carbonate de chaux insoluble. Cette décomposition se fait très-bien, malgré le peu de solubilité du sulfate de chaux, et l'on comprend qu'elle présente une économie réelle dans tous les pays où l'on rencontre du plâtre en abondance. On emploie le sulfate de fer, dans les pays où l'on ne trouve pas de plâtre. Dans l'un et l'autre cas, on obtient, après filtration, du sulfate d'ammoniaque dissous. On concentre la liqueur et on y ajoute du sel marin. En continuant l'évaporation, le sel marin et le sulfate d'ammoniaque se décomposent mutuellement, et par la concentration des liqueurs on recueille du sulfate de soude, qui se précipite en raison de sa moindre solubilité. Il reste en dissolution dans l'eau mère de l'hydrochlorate d'ammoniaque. On évapore celle-ci pour le faire cristalliser; on le purifie par de nouvelles cristallisations et on le sublime.

On tire aussi du sel ammoniac des eaux qui se recueillent dans la distillation du charbon de terre pour obtenir le gaz de l'éclairage ou le coke. Ces eaux contiennent du carbonate d'ammoniaque, que l'on décompose directement au moyen de l'acide hydrochlorique. On obtient ainsi du premier coup de l'hydrochlorate d'ammoniaque.

On peut préparer aussi ce sel au moyen de l'urine putréfiée, qui contient beaucoup de carbonate d'ammoniaque provenant de la destruction de l'urée.

Enfin, le sel ammoniac se rencontre dans la nature, soit aux environs des volcans, soit dans les fissures de certaines mines de houille en combustion.

Il se trouve ordinairement dans le commerce sous la forme de pains hémisphériques obtenus par sublimation. Ces pains sont compactes, pesans, offrant une cassure fibreuse et une demi-transparence. Leur blancheur varie selon leur prix.

Il possède une certaine flexibilité qui fait qu'il résiste au pilon lorsqu'on essaie de le réduire en poudre.

La forme primitive de ce sel est l'octaèdre. On l'obtient généralement quand il cristallise par voie humide, en agglomérations, qui offrent l'apparence de feuilles de fougère ou de barbes de plumes. Par sublimation, il peut se condenser en cristaux cubiques détachés. Quand il cristallise dans l'urine putréfiée, on l'obtient en cubes. Dans l'eau pure, il se présente toujours sous la forme octaédrique, quand cette forme est déterminable.

La saveur du sel ammoniac est âcre et piquante. Sa pesanteur spécifique est de 1,45. Il se dissout dans 2,72 d'eau froide et dans son propre poids d'eau bouillante. Il est déliquescent dans l'air saturé d'humidité. Il est soluble dans l'alcool. Il est volatil sans décomposition, et il offre cette particularité qu'il distille sans éprouver de fusion apparente.

Il est formé de

4 vol. acide hydrochlorique	455,14	67,67
4 vol. ammoniaque	214,52	32,03
	669,66	100,000

ce qu'on prouve aisément en mêlant sous le mercure des volumes égaux de ces deux gaz. Ils disparaissent complétement, et de la combinaison résulte du sel ammoniac, qui s'attache aux parois du vase dans lequel on a opéré le mélange.

Le sel ammoniac est employé pour décaper certains métaux, et particulièrement le cuivre, lorsqu'on veut étamer ce métal. On s'en sert pour la fabrication des divers sels ammoniacaux purs.

On en fait usage pour précipiter le platine de sa dissolution dans l'eau régale. En le distillant avec de la chaux vive on obtient l'ammoniaque. Il entre dans la composition d'un excellent lut souvent employé dans les arts pour les chaudières ou les tubes de fer.

3299. *Hydrobromate d'ammoniaque.* Le gaz acide hydrobromique s'unit, à volumes égaux, avec le gaz ammoniaque. Il en résulte une combinaison saline qu'on peut aussi obtenir en combinant l'acide hydrobromique avec l'ammoniaque liquide. On l'obtient encore, en décomposant par le brôme l'ammoniaque gazeuse ou dissoute dans l'eau.

L'hydrobromate d'ammoniaque est solide, blanc. Exposé, à l'état humide, au contact de l'air, il y jaunit un peu et devient alcalin. Il cristallise, sous forme de longs prismes. Il se sublime sans altération.

Ce sel renferme

4 vol. acide hydrobromique	990,80	82,27
4 vol. ammoniaque	214,52	17,73
	1205,32	100,00

3300. *Hydriodate d'ammoniaque.* Ce sel résulte de la combinaison de volumes égaux de gaz ammoniaque et d'acide hydriodique. Le moyen le plus direct de l'obtenir consiste à mettre en contact de l'acide hydriodique liquide et de l'ammoniaque caustique, et à évaporer la dissolution neutre. Ce sel cristallise en cubes, et attire, quand il est sec, l'humidité de l'air.

Quand on abandonne à l'air une dissolution concentrée de ce sel, elle se colore en brun foncé et la liqueur se charge d'ammoniaque libre. L'hydriodate d'ammoniaque dissout d'ailleurs, comme l'iodure de potassium, une assez grande quantité d'iode.

Ce sel contient

4 vol. acide hydriodique	1591,99	88,13
4 vol. ammoniaque	214,52	11,87
	1806,51	100,00

3301. *Hydrofluates d'ammoniaque.* Le sel neutre se produit, quand on distille un mélange composé d'une partie de sel ammoniac et de deux un quart de fluorure de sodium, tous les deux à l'état de poudre fine. Il se forme

du chlorure de sodium et de l'hydrofluate d'ammoniaque, qui est plus volatil que l'hydrochlorate. M. Berzelius emploie, pour faire cette opération, un creuset de platine, fermé par un couvercle concave et dont la cavité est remplie d'eau : celle-ci doit être remplacée à mesure qu'elle s'évapore dans le courant de l'opération.

On chauffe très-doucement et on peut obtenir ainsi le sel exempt d'hydrochlorate d'ammoniaque.

L'hydrofluate neutre, lorsqu'il est sec, se conserve bien à l'air; quoique très-soluble dans l'eau, il n'est point déliquescent. A une température peu élevée, il entre en fusion, laisse dégager de l'ammoniaque et se volatilise sous la forme de fumées blanches très-épaisses, qui ont la réaction acide. Il corrode le verre avec une grande énergie.

L'hydrofluate d'ammoniaque neutre et sec, absorbe une certaine quantité de gaz ammoniaque, qui se dégage quand on chauffe le nouveau produit.

On prépare le sel acide, en versant de l'ammoniaque étendue d'eau dans de l'acide hydrofluorique, jusqu'à ce que la liqueur soit neutre, et en évaporant la dissolution à une chaleur modérée dans un vase de platine ou d'argent; une portion de l'ammoniaque se dégage et il se fait un sel acide qui se prend à un certain degré de concentration en une masse cristalline grenue. Elle peut se conserver à l'air sec, mais tombe très-vite en déliquescence à la température ordinaire.

3302. *Hydrosulfate d'ammoniaque.* L'hydrosulfate d'ammoniaque s'obtient par la voie sèche, en mettant en présence, à une basse température, le gaz ammoniaque et l'acide hydrosulfurique désséchés. Pour faire cette opération, on fait arriver au fond d'un flacon à large goulot et entouré de glace, deux tubes dont l'un dégage du gaz ammoniaque désséché au moyen de la potasse caustique, et l'autre du gaz hydrosulfurique également sec. Ces deux tubes traversent le bouchon du flacon. Un troisième tube

donne issue aux gaz qui échappent à la combinaison ; il plonge dans le mercure afin d'éviter la rentrée de l'air. Quand on veut obtenir de l'hydrosulfate d'ammoniaque très-beau, il est nécessaire de remplir préalablement l'appareil de gaz hydrogène. Dès que les gaz se trouvent en présence, ils se combinent et donnent naissance à des cristaux transparens, ordinairement blancs, quelquefois un peu jaunâtres. Ces cristaux tapissent les parois du flacon. Quand on regarde la production comme terminée, on démonte l'appareil et l'on ferme rapidement le flacon au moyen d'un bouchon à l'éméri. Il faut avoir soin d'éviter à la fois le contact de l'air et le contact de l'humidité; car le sel est très-avide d'eau et il est promptement décomposé par l'oxigène de l'air.

Ces cristaux sont très-volatils ; dans le flacon même, ils changent souvent de place et se déposent à un endroit ou à un autre, selon que le verre est frappé par des courans d'air plus ou moins chauds.

Quand on veut se procurer une dissolution d'hydrosulfate d'ammoniaque, on se contente de faire passer de l'acide hydrosulfurique à travers une dissolution concentrée d'ammoniaque caustique. On obtient ainsi un liquide incolore, dégageant une odeur très-forte d'hydrogène sulfuré et fréquemment employé dans les laboratoires comme réactif. Exposé à l'air, il absorbe l'oxigène, devient alcalin et prend une couleur jaune plus ou moins foncée, parce qu'une portion du soufre étant mise à nu, il se fait une combinaison analogue au polysulfure de potassium.

L'hydrosulfate d'ammoniaque est formé de deux volumes d'acide hydrosulfurique et de quatre volumes d'ammoniaque.

3303. *Liqueur fumante de Boyle* ou *hydrosulfate d'ammoniaque polysulfuré.* Ce corps, qu'on peut considérer comme un hydrosulfate sulfuré d'ammonique tenant de l'ammoniaque en dissolution, se prépare en distillant un

mélange composé d'une partie de chaux, une partie de sel ammoniac et une demi-partie de soufre. On opère dans une cornue de grès ou de verre, à laquelle on adapte une allonge qui se rend dans un petit récipient tubulé bien sec, dont la tubulure porte un tube très-long, qui s'engage dans la cheminée, pour perdre les gaz. On chauffe la cornue, de manière à la porter à peu près jusqu'au rouge. Bientôt, il se forme une liqueur jaunâtre, très-volatile, qui passe dans le ballon qu'on a soin de refroidir avec soin et où elle se condense. On la désigne sous le nom de liqueur fumante de Boyle.

Elle répand, en effet, des vapeurs à l'air. Dans une cloche pleine de gaz oxigène, elle se comporte comme dans l'air; mais elle fume à peine ou point dans une cloche pleine de gaz hydrogène ou d'azote. Elle est très-volatile et exhale une odeur insupportable d'œufs pourris.

Quand on y ajoute environ son poids de soufre en fleurs et qu'on agite le mélange, le soufre se dissout en majeure partie; la liqueur brunit, s'épaissit et perd beaucoup de sa volatilité. Elle constitue alors un hydrosulfate d'ammoniaque persulfuré.

La formation de la liqueur de Boyle a été étudiée par M. Gay-Lussac. Il a constaté que dans le courant de l'opération, il ne se dégage pas d'azote, mais seulement de l'ammoniaque pure et de l'hydrosulfate d'ammoniaque. Le résidu consiste en chlorure et en sulfure de calcium, et en sulfate de chaux, sans trace de sulfite ou d'hyposulfite, ce qui ne doit pas surprendre, la température nécessaire pour produire la liqueur fumante étant suffisante pour transformer ces derniers sels en sulfate et en sulfure.

L'hydrogène de l'acide hydrosulfurique qui entre dans la composition de la liqueur ne peut donc provenir que de l'acide hydrochlorique du sel ammoniac ou de l'eau qu'il forme en passant à l'état de chlorure de calcium.

On conçoit, en effet, que l'eau formée d'abord par la combinaison de ce dernier acide avec la chaux à une basse température, peut ensuite réagir sur le mélange de soufre et de chaux, et produire du sulfate de chaux et de l'acide hydrosulfurique. On peut, en effet, remplacer l'hydrochlorate d'ammoniaque par tout autre sel d'ammoniaque, pourvu qu'il soit hydraté, ou pourvu, s'il ne l'est pas, qu'on fasse intervenir l'action de l'eau. On obtient toujours une liqueur identique avec la liqueur fumante de Boyle.

Dans l'état de doute où l'on est encore sur la théorie des sels ammoniacaux, il ne faut négliger aucun moyen de l'éclaircir. Il serait donc fort intéressant d'essayer une analyse de la liqueur de Boyle, car nous ne connaissons pas la nature précise de ce produit.

Cette liqueur a joui de quelque célébrité, comme encre sympathique. En écrivant avec une dissolution d'acétate de plomb, on produit des caractères incolores, qui deviennent noirs en quelques instans, quand on les expose dans un vase où l'on a mis quelques gouttes de liqueur de Boyle. Celle-ci se répand en vapeur dans le vase et réagit sur le sel de plomb par l'hydrogène sulfuré qu'elle renferme.

3304. *Chlorate d'ammoniaque.* On peut employer divers procédés pour l'obtenir. Le meilleur consiste à mêler du chlorate de potasse en poudre fine avec une dissolution de fluosilicate d'ammoniaque. On ajoute le chlorate par petites portions, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de fluosilicate de potasse. On peut encore peser et mêler les sels secs dans les proportions nécessaires pour qu'ils se décomposent réciproquement, puis ajouter de l'eau et évaporer la dissolution à une douce chaleur.

On obtient aussi le chlorate d'ammoniaque en saturant de l'acide chlorique par une dissolution de carbonate d'ammoniaque. Il faut évaporer très-lentement la liqueur pour qu'il ne se volatilise pas d'ammoniaque.

Ce sel cristallise en aiguilles déliées, très-solubles dans l'eau et dans l'alcool. Sa saveur est extrêmement piquante. Il se sublime à une température qui excède à peine 100°. Il fulmine sur un corps chaud à la manière du nitrate d'ammoniaque, mais avec une flamme rouge et à une température qui paraît moins élevée. La décomposition de ce sel tend à produire de l'eau, du chlore et du deutoxide d'azote. Soumis, peu à peu, à l'action du feu dans une cornue, il se décompose subitement à une certaine époque et fournit une vapeur rutilante qui, selon M. Vauquelin, ne consiste pas en acide nitreux; cette vapeur dissoute dans l'eau par l'agitation, lui a laissé un résidu de gaz azote mêlé d'une petite quantité de gaz oxigène ou de protoxide d'azote. Il est évident que l'étude de cette décomposition a besoin d'être faite de nouveau.

Ce sel renferme :

1 at. acide chlorique	942,65	73,47
1 at. ammoniaque	214,52	17,68
2 at. eau	112,50	8,85
	1269,67	100,00

Iodate d'ammoniaque. On obtient ce sel, en saturant par l'ammoniaque, l'acide iodique, ou ce qui revient au même, la dissolution de perchlorure d'iode. Il se présente sous la forme de petits cristaux grenus, qui détonent avec sifflement, en donnant une faible lumière violette et des vapeurs d'iode, quand on les projette sur les charbons ardens ou sur un corps chaud. Il fait explosion, quand on le chauffe dans un tube de verre.

Bromate d'ammoniaque. Ce sel n'a pas été étudié.

3305. *Sulfate d'ammoniaque.* Le sulfate neutre se prépare en grand pour la fabrication du sel ammoniac. On l'obtient, soit en saturant par l'acide sulfurique la liqueur ammoniacale recueillie dans la distillation des matières animales, soit en faisant passer cette même liqueur à tra-

vers des filtres de sulfate de chaux. Dans l'un et l'autre cas, on obtient de l'eau chargée de sulfate d'ammoniaque. On concentre et on fait cristalliser cette eau, qui fournit du sulfaté d'ammoniaque brut souillé par une certaine quantité d'huile empyreumatique provenant de la distillation. On dessèche fortement ce sel, afin de volatiliser une partie de l'huile empyreumatique et de rendre l'autre partie moins soluble en la carbonisant.

Si la chaleur est convenablement dirigée, on n'altère pas le sulfate et il ne reste pas la moindre quantité de matière huileuse soluble; de sorte qu'en dissolvant ce sulfate torréfié et filtrant la liqueur, la dissolution est incolore et fournit par une concentration suffisante du sulfate d'ammoniaque pur. Ce sel renferme :

1 at. acide sulfurique	501,16	60,52
1 at. ammoniaque	214,52	25,90
2 at. eau	112,50	13,58
	828,18	100,00

Le sulfate d'ammoniaque cristallise sous la forme de prismes à six pans, terminés par des pyramides à six faces. Il est soluble dans deux parties d'eau froide et une d'eau bouillante. Il possède une saveur amère très-piquante. Il n'est pas altéré par l'air à la température ordinaire, mais exposé à un air chaud, il s'effleurit. Sous l'influence d'une température plus élevée, il perd une partie de son ammoniaque et passe à l'état de sulfate acide. En chauffant davantage, il se dégage de l'azote, de l'eau, et il se produit du sulfite qui se vaporise et se condense sous la forme d'une fumée blanche. Il est vraisemblable que dans cette décomposition, il se forme une matière analogue à celle qu'on décrira plus bas sous le nom de sulfamide.

Le sulfate d'ammoniaque est employé quelquefois pour remplacer le sel ammoniac dans la préparation de l'ammoniaque liquide et du sous-carbonate d'ammoniaque.

Il se combine avec le sulfate d'alumine, et constitue alors l'un des aluns usités dans le commerce.

Bisulfate d'ammoniaque. Ce sel est déliquescent et soluble dans son poids d'eau. Il possède une saveur âcre et acide. Quand on le dissout dans l'eau et qu'on neutralise sa dissolution par la potasse ou la soude, on obtient des sels doubles qui cristallisent et qui laissent par la calcination un sel acide de potasse ou de soude.

SULFAMIDE OU SULFATE D'AMMONIAQUE ANHYDRE.

3306. Ce corps, qui a été découvert et étudié récemment par M. Henri Rose, se prépare en faisant passer du gaz ammoniaque sec dans un vase contenant de l'acide sulfurique anhydre. Pour obtenir un produit uniforme et d'une composition constante, M. H. Rose conseille de faire arriver très-lentement le gaz ammoniaque desséché par la potasse, dans le vase qui contient l'acide sulfurique anhydre. Il est nécessaire de refroidir sans cesse le vase, et il faut d'ailleurs que l'acide sulfurique y soit déposé en couches minces. La sulfamide qui se forme, enveloppe, en effet, les gouttes trop grosses d'acide sulfurique anhydre, et ne permet plus à l'ammoniaque de les pénétrer. Il se fait alors quelquefois un produit acide, qui offre l'aspect du verre ou de la gomme arabique. Il est nécessaire de broyer rapidement ce corps dans un mortier d'agathe et de le soumettre de nouveau à l'action du gaz ammoniaque sec, si l'on tient à obtenir un produit neutre.

Ce produit, que je nomme sulfamide, possède l'aspect d'une poudre blanche légère. S'il ne contient pas d'excès d'acide, il n'attire pas l'humidité de l'air et ne se décompose pas; au contraire, il attire l'humidité, tombe en déliquium, et se décompose entièrement, quand il contient un excès d'acide notable.

La sulfamide se dissout très-facilement dans l'eau froide;

sa solution possède une réaction neutre ou faiblement alcaline et une saveur amère comme celle du sulfate d'ammoniaque hydraté ordinaire.

La sulfamide, comme le sulfate hydraté, est insoluble dans l'alcool; on peut même la laisser en contact quelque temps avec ce dissolvant, sans qu'elle subisse d'altération.

Si l'on ajoute à la solution de sulfamide, même à froid, une solution de potasse, il se fait un dégagement d'ammoniaque. Le carbonate de potasse dissous produit le même effet. Cependant si on la broie avec du carbonate de baryte ou de chaux bien secs, aucun dégagement d'ammoniaque ne se manifeste, comme cela arrive avec le sulfate hydraté : pour obtenir un dégagement, il faut mouiller le mélange.

Si on verse de l'acide sulfurique concentré sur la sulfamide, il ne se dégage pas d'acide sulfureux; si on la traite par l'acide sulfurique en excès, à une douce chaleur, elle se dissout, mais avec difficulté, et elle se précipite de nouveau de la liqueur après son refroidissement.

La sulfamide se décompose par le feu, de la même manière que le sulfate ordinaire; elle fond et se transforme d'abord en sulfate acide, puis elle donne du sulfate et du sulfite qui cristallisent au col de la cornue; en même temps, il se dégage de l'ammoniaque.

Quoique ce corps par sa solubilité dans l'eau, sa manière d'agir avec l'alcool, etc., ressemble beaucoup au sulfate d'ammoniaque hydraté, il en diffère néanmoins dans bien des cas, au point qu'on ne peut le compter au nombre des sels, et qu'on est obligé de le considérer comme un corps à part.

Si on mêle une solution de sulfamide avec une solution d'un sel de baryte, il se forme bien un précipité de sulfate de baryte, mais ce précipité, même après un repos et une ébullition prolongés, ne représente jamais la quantité d'acide sulfurique employée pour former la sulfamide.

Les sels de chaux et de strontiane agissent d'une manière encore plus prononcée et qui permet de la distinguer aisément du sulfate d'ammoniaque ordinaire.

Si dans une dissolution concentrée de sulfamide, on versé une solution de chlorure de strontium, il ne se fait aucun précipité, tandis que le sulfate d'ammoniaque dans les mêmes circonstances, donne sur-le-champ un abondant précipité de sulfate de strontiane. Une dissolution de chlorure de calcium se comporte de la même manière.

En faisant bouillir ces liqueurs, elles se troublent néanmoins : mais pour obtenir tout l'acide sulfurique de la sulfamide, à l'état de sulfate de strontiane ou de chaux, il faut évaporer le mélange à siccité, traiter le résidu par l'acide hydrochlorique et le sécher de nouveau.

La sulfamide peut être conservée long-temps en dissolution dans l'eau; on peut même la faire cristalliser, sans qu'elle subisse d'altération. Elle fournit des cristaux composés d'aiguilles ou de feuillets très-différens des cristaux que donne le sulfate d'ammoniaque.

Ce corps, à la rigueur, peut être considéré de deux manières. Rien n'empêche d'y voir une simple combinaison d'acide sulfurique et d'ammoniaque (SO^3, $Az^2 H^6$), et alors sa dissolution dans l'eau serait une simple modification isomérique de la dissolution aqueuse du sulfate d'ammoniaque ordinaire.

Cependant, une analogie évidente, conduit à l'envisager comme un corps de la famille des amides, qui serait au sulfate d'ammoniaque hydraté, ce que l'oxamide est à l'oxalate d'ammoniaque. Il faut remarquer, toutefois, que cette nouvelle amide contient de l'eau, mais on sait que la présence de l'eau ne rend pas impossible l'existence de ces composés; il me semble convenable de considérer ce corps comme une amide représentée par la formule

$$SO^2, Az^2 H^4, H^2 O$$

3307. *Hyposulfate d'ammoniaque.* Il se prépare en dé-

composant l'hyposulfate de manganèse par l'hydrosulfate d'ammoniaque. Il cristallise en prismes, très-solubles dans l'eau et inaltérables à l'air. Ces cristaux se dissolvent à 16° dans 0,79 parties d'eau.

Sulfite d'ammoniaque. Il possède une saveur fraîche et piquante. Exposé à l'air, il absorbe une certaine quantité d'oxigène, et passe rapidement à l'état de sulfate d'ammoniaque. Cette transformation s'opère également très-vite, quand il est dissous dans l'eau. Chauffé hors du contact de l'air dans un vase distillatoire, il se décompose en eau, ammoniaque et sulfite acide, qui vient s'attacher au col de vase. En étudiant les résultats de cette réaction, il est probable qu'on trouverait dans ses produits, une certaine quantité de sulfimide. Ce sel se dissout dans son poids d'eau froide et dans une quantité plus petite d'eau bouillante. En se dissolvant, il produit un froid assez considérable.

On le prépare, en faisant passer du gaz acide sulfureux, dans une dissolution d'ammoniaque caustique.

SULFIMIDE OU SULFITE D'AMMONIAQUE ANHYDRE.

3308. On doit les premières notions sur ce corps à M. Dœbereiner, qui l'obtint sous la forme d'une masse solide, d'un brun clair, qui lui parût se convertir en sulfite d'ammoniaque incolore, dès qu'on la mettait en présence de l'eau.

M. Henri Rose a soumis récemment ce corps à un examen attentif.

En combinant l'acide sulfureux et l'ammoniaque secs, on obtient une masse onctueuse d'un rouge tirant sur le jaune. Lorsqu'on emploie l'ammoniaque en excès, elle se dépose sur les parois du vase sous la forme de cristaux étoilés d'une couleur rouge, qui se produisent surtout sous l'influence d'un certain refroidissement.

Ces cristaux ont la composition d'un sulfite d'ammoniaque neutre (SO^2, Az^2H^6). Il ne se forme jamais de produit basique dans l'opération ; mais quand on emploie un grand excès de gaz sulfureux, on peut obtenir une combinaison acide qui résulte alors de la réunion de volumes égaux des deux gaz, comme le montre le tableau suivant des expériences de M. Rose :

28 vol. ammon. absorb.	26 vol. ac. sulfur.
28	25,4
19	18,5
20,4	19,2
17,6	15,6
16,8	16,7

Il disparaît donc toujours un peu moins d'acide sulfureux que d'ammoniaque, ce qui s'accorde avec les expériences de M. Gay-Lussac, qui ont prouvé que l'acide sulfureux est dans un état de condensation un peu plus fort que les autres gaz. Ainsi, comme 100 vol. d'oxigène ne produisent que 96 vol. d'acide sulfureux, on doit en conclure que 96 vol. d'acide sulfureux condenseront 100 vol. d'ammoniaque, le comme on voit dans les expériences de M. Rose.

Le produit acide formé par des volumes égaux des deux gaz, a été peu examiné. M. Rose a porté toute son attention sur le produit neutre résultant de deux volumes de gaz ammoniaque, pour un vol. de gaz sulfureux. C'est lui que nous nommerons *sulfimide*.

Exposée à l'air, la sulfimide absorbe de l'eau, devient blanche et finit par tomber en déliquescence. Elle se dissout dans l'eau en totalité et avec la plus grande facilité. D'abord, la dissolution présente une couleur d'un jaune pâle, qui disparaît ensuite; à la longue, cette dissolution laisse déposer un peu de soufre. La sulfimide donne immédiatement un semblable dépôt, quand on la dissout après l'avoir conservée pendant long-temps.

La dissolution nouvellement préparée, se comporte, à l'égard de quelques corps, comme une dissolution de sulfite d'ammoniaque; mais la plupart des réactifs lui font subir de tout autres transformations. Il en est de même de la sulfimide liquéfiée à l'air.

Traitée par l'acide hydrochlorique, par exemple, elle prend une teinte rougeâtre à un certain degré de concentration; il se dégage une forte odeur d'acide sulfureux, sans dépôt de soufre. Mais si on porte la liqueur à l'ébullition, la décomposition donne du soufre et marche comme si la dissolution contenait un hyposulfite. Quand elle est terminée, on trouve beaucoup d'acide sulfurique dans la liqueur; un sel de baryte qu'on y verse, donne un abondant précipité de sulfate de baryte.

La sulfimide en dissolution, conservée long-temps en vase clos, se transforme à froid, spontanément, en hyposulfite et sulfate d'ammoniaque neutres.

Quand on a employé un excès d'acide sulfureux pour préparer le produit, sa dissolution développe encore de l'acide sulfureux sous l'influence de l'acide hydrochlorique, mais ne donne pas de soufre par une ébullition prolongée. Elle se comporte donc à l'égard de cet acide comme du sulfite d'ammoniaque hydraté; mais elle agit avec les autres réactifs, de la même manière que la sulfimide.

La dissolution récente de sulfimide agit sur l'acide sélénieux comme le sulfite d'ammoniaque hydraté : elle donne naissance à un précipité rouge de sélénium pur. Le dépôt de sélénium diminue, à mesure que la dissolution vieillit, et il est alors accompagné de soufre.

Le nitrate d'argent dissous fait éprouver à la dissolution récente ou ancienne de sulfimide, les mêmes modifications qu'aux dissolutions d'hyposulfites : il en est de même du perchlorure de mercure, et du sulfate de cuivre. A la

chaleur de l'ébulition, on obtient des sulfures d'argent, de mercure et de cuivre.

L'hydrate de potasse développe, même à froid, dans la dissolution récente de sulfimide, une odeur d'ammoniaque. Si l'on sature ensuite la liqueur, par l'acide hydrochlorique, il se dégage au bout de quelque temps de l'acide sulfureux et il se dépose du soufre. Une faible dissolution de sulfimide mêlée avec un excès d'hydrate de potasse et soumise à une ébullition prolongée, jusqu'à ce que l'odeur d'ammoniaque cesse de se faire sentir, donne, au contraire, de l'acide sulfureux, sans dépôt de soufre quand on la sature après son refroidissement par l'acide hydrochlorique.

On voit que la sulfimide se distingue essentiellement des sulfites ordinaires, en ce que, dissoute dans l'eau, elle se décompose lentement si on l'abandonne à elle-même, ou rapidement sous l'influence de certains réactifs, en acide sulfurique et acide hyposulfureux.

Cette combinaison doit donc être considérée comme une amide hydratée, ayant pour formule :

$$SO, Az^2 H^4, H^2 O.$$

3309. *Nitrate d'ammoniaque.* Ce sel était connu des anciens chimistes sous le nom de *nitrum flammans.* Il possède une saveur âcre très-piquante ; il est légèrement déliquescent, soluble dans 2 parties d'eau à 15°, et dans moins d'une partie d'eau bouillante. Il cristallise en longs prismes à six pans, transparens, d'un grand éclat, quand on évapore doucement sa dissolution et qu'on la laisse refroidir lentement. Si, au contraire, l'évaporation est rapide, on obtient une cristallisation en longues aiguilles flexibles. Exposé au feu, il éprouve la fusion aqueuse et devient opaque. Chauffé plus fortement vers 200°, il se décompose en eau et protoxide d'azote : c'est au moyen de ce sel qu'on prépare ce dernier gaz. Si le

feu n'est pas très-ménagé, la décomposition s'opère trop rapidement, et il se fait du nitrite d'ammoniaque, de l'ammoniaque et du deutoxide d'azote, qui se trouve mêlé avec le protoxide produit. Quand on le projette dans un creuset rouge, il s'enflamme subitement, et donne alors les produits ordinaires de la décomposition des nitrates.

Il se prépare directement au moyen de l'ammoniaque caustique ou carbonatée, et de l'acide nitrique affaibli.

Quand on prend du nitrate d'ammoniaque bien cristallisé et qu'on l'expose à une température d'environ 150°, il fournit une masse blanche compacte, qui vers cette température se sublime lentement. On pensait, autrefois, que ce sublimé n'était autre chose que le nitrate d'ammoniaque lui-même, mais tout porte à croire qu'il renferme de la nitramide, ce qui doit engager à l'étudier avec beaucoup de soin.

Ce sel renferme

1 at. acide nitrique	67,50
1 at. ammoniaque	21,25
2 at. eau	11,35
	100,00

Nitrite d'ammoniaque. D'après M. Laurent, l'acide nitreux se combine avec l'ammoniaque sèche; mais le produit paraît analogue aux amides.

Hyponitrite d'ammoniaque. Il s'obtient en traitant l'hyponitrite de plomb par le sulfate d'ammoniaque. La moindre élévation de température le décompose; il se dégage de l'azote avec effervescence, et la dissolution saline reste neutre; il se forme du nitrate d'ammoniaque. En faisant cristalliser le sel spontanément dans un air sec, on obtient une masse saline, fusible et décomposable par l'action du feu en un mélange d'azote, de protoxide d'azote, et d'eau.

3310. *Phosphates d'ammoniaque*. On n'a pas étudié l'action de l'acide phosphorique anhydre sur l'ammoniaque; il se forme, sans doute, une amide.

L'acide hydraté produit des sels ordinaires. Le sel neutre cristallise en prismes à six pans, terminés par des pyramides à quatre faces. On ne l'obtient en cristaux bien nets que par une évaporation spontanée. Il possède une saveur piquante, et il exerce une réaction alcaline sur le sirop de violettes. Il est très-soluble dans l'eau et s'effleurit à l'air. Exposé au feu, il se décompose en ammoniaque, qui se dégage et en acide phosphorique, qui reste sous la forme d'un verre fondu.

Quand on fait bouillir dans une dissolution concentrée de ce sel une étoffe quelconque, qu'on la sèche, puis qu'on l'expose à l'action du feu, elle ne possède plus la propriété de s'enflammer. L'acide phosphorique qui se produit, et qui recouvre le tissu, le défend de l'action de l'air. Beaucoup de sels possèdent cette propriété, mais à un degré bien moindre que le phosphate d'ammoniaque.

Ce sel renferme

1 at. acide phosphorique	892,3	44,13
2 at. ammoniaque	429,0	25,57
6 at. eau	337,5	20,30
	1658,8	100,00

Biphosphate d'ammoniaque. On le prépare en saturant d'ammoniaque le phosphate acide de chaux obtenu en traitant les os calcinés par l'acide sulfurique étendu. On filtre la liqueur pour séparer le phosphate neutre de chaux qui se précipite, et on la concentre. On obtient des cristaux volumineux solubles dans cinq parties d'eau froide, et dans une plus petite quantité d'eau bouillante. Soumis à une température élevée, ce sel laisse dégager son ammoniaque, et l'on obtient de l'acide phosphorique vitreux. Cette

décomposition constitue même un des procédés employés pour la préparation de cet acide.

Ce sel contient

1 at. acide phosphorique	892,3	62,07
1 at. ammoniaque	214,5	14,55
6 at. eau	337,5	23,28
	1444,3	100,00

On obtient un phosphate d'ammoniaque basique en versant de l'ammoniaque caustique dans une dissolution de phosphate neutre ou acide d'ammoniaque. Ce corps est très-peu soluble dans l'eau, et s'en précipite sous la forme d'un magma épais. A l'air libre, il perd son excès d'ammoniaque et se transforme en phosphate neutre.

Phosphite d'ammoniaque. Ce sel est déliquescent. Il est soluble dans deux parties d'eau froide, et dans une quantité moins considérable d'eau bouillante.

Par l'action de la chaleur, il se transforme en ammoniaque et acide phosphoreux, lequel se décompose à son tour, en hydrogène phosphoré et acide phosphorique.

3311. *Arséniates d'ammoniaque.* Le sel neutre se prépare en versant un excès d'ammoniaque dans une dissolution d'acide arsénique, jusqu'à ce qu'il se fasse un précipité ; on filtre la liqueur qui, par l'évaporation spontanée, donne des cristaux volumineux, dont la forme est le prisme oblique à base rhomboïdale. Ce sel verdit le sirop de violettes. Exposé à l'air, quand il est cristallisé, il s'effleurit et se transforme en arséniate acide.

Il renferme

1 at. acide arsenique	1440,7	65,4
2 at. ammoniaque	429,0	19,3
6 at. eau	337,5	15,3
	2207,5	100,0

Le bi-arséniate s'obtient en ajoutant un excès d'acide

à la combinaison neutre. Il cristallise, par l'évaporation spontanée, en gros cristaux réguliers dont la forme primitive est l'octaèdre à base carrée : il est inaltérable à l'air.

Il contient

1 at. acide arsenique	1440,7	72,4
1 at. ammoniaque	214,4	10,7
6 at. eau	337,5	16,9
	1962,7	100,0

Quand on ajoute un excès d'ammoniaque aux sels précédens, on fait naître un précipité d'arséniate basique peu soluble.

Arsénite d'ammoniaque. Quand on dissout de l'acide arsénieux dans de l'ammoniaque caustique, on peut obtenir une dissolution neutre, mais celle-ci, étant évaporée, donne de l'acide arsénieux qui cristallise et de l'ammoniaque qui se dégage.

3312. *Borates d'ammoniaque.* On prépare le sel neutre, en mettant de l'acide borique en contact avec l'ammoniaque caustique en grand excès, et laissant évaporer la dissolution spontanément. On obtient des cristaux d'une forme octaédrique. Ce sel est efflorescent et exige environ 12 parties d'eau pour se dissoudre.

Quand on sature le plus exactement possible, l'acide borique par l'ammoniaque, sans en laisser un excès, on obtient le bi-borate d'ammoniaque qui cristallise en prismes transparens inaltérables à l'air. L'acide borique a si peu d'affinité pour l'ammoniaque que ce sel lui-même réagit à la manière des alcalis.

Il existe un sous-borate d'ammoniaque qu'on obtient en dissolvant le borate neutre à l'aide de la chaleur dans de l'ammoniaque très-concentrée. Quand on fait passer de l'acide borique cristallisé dans une éprouvette de gaz ammoniaque, il y a absorption de gaz et production du

même sel. On n'a pas étudié l'action de l'acide borique anhydre sur l'ammoniaque. Il se forme, sans doute, une amide.

3313. *Carbonates d'ammoniaque. Sesqui-carbonate.* On l'obtient dans les laboratoires, en chauffant ensemble, dans une cornue de grès ou de fonte, 8 parties de sel ammoniac et 10 de craie. Il faut que le mélange soit parfaitement sec. On chauffe graduellement la cornue qu'on a remplie aux trois quarts, jusqu'à la faire rougir. Le sesqui-carbonate d'ammoniaque se dégage sous la forme d'une vapeur blanche qui se condense dans le récipient refroidi, où on le recueille quand l'opération est terminée. Il se présente sous la forme d'un sel blanc, translucide, d'un grain cristallin et serré. Pour le détacher on casse le récipient. Il reste dans la cornue du chlorure de calcium.

On prépare ce sel en grand, pour les besoins du commerce. On se sert de cornues de grès lutées, pour opérer la décomposition. Le récipient est un vase en plomb formé de deux pièces, afin d'avoir la faculté d'extraire le sel sans briser le vase. Au moyen d'un trou, fermé par une cheville, on règle assez bien la marche du feu. Quand on s'aperçoit, en ôtant la cheville, que les gaz s'échappent avec force, on diminue le feu. Dans le cas contraire, on l'augmente.

Pour obtenir tout le carbonate que l'opération peut fournir, il faut conduire le feu avec précaution et lenteur, afin que le produit ait bien le temps de se condenser. Il faut en outre employer des matériaux bien purs, afin d'éviter la nécessité d'une rectification. M. Robiquet, a prouvé qu'on perd une grande partie du sel, quand on le sublime une seconde fois, comme on est obligé de le faire, pour les portions qui se sont condensées dans la partie inférieure du récipient et qui sont imprégnées d'humidité.

Ce sel offre un caractère singulier, sur lequel M. Pelouze a entrepris quelques essais. Quand on le distille, l'acide carbonique et l'ammoniaque deviennent libres et

peuvent exister ensemble à l'état gazeux. Ce n'est qu'au bout d'un temps assez long que la combinaison se reproduit. Cette circonstance explique les pertes dont on vient de parler, ainsi que la nécessité où l'on est de conduire la première distillation avec lenteur.

Le sesqui-carbonate d'ammoniaque qui se produit dans les circonstances que nous venons de décrire, résulte d'une réaction assez compliquée. Il se forme à la fois du chlorure de calcium, de l'eau, du sesqui-carbonate d'ammoniaque et de l'ammoniaque libre. Comme le sel formé contient lui-même de l'eau, celle qui est produite se partage en deux parties, l'une qui demeure libre et sert à dissoudre l'excès d'ammoniaque, l'autre qui s'unit au sesqui-carbonate.

Voici la formule qui représente cette réaction :

$$3\,(Ch^2\,H^2,\,Az^2\,H^6) + 3\,(Ca\,O,\,C^2\,O^2) =$$
$$2\,(Az^2,\,H^6,\,C^3\,O^3,\,H^2O) + Az^2\,H^6 + H^2\,O + 3\,Ca\,Ch^2$$

Le sesqui-carbonate d'ammoniaque récemment obtenu, renferme donc

4 vol. ammoniaque	214,5	28,9
3 vol. acide carbonique	414,8	55,9
2 vol. vap. d'eau	112,5	15,2
	741,8	100,0

Abandonné à l'air, ce sel perd un volume de gaz ammoniaque, prend un volume de vapeur d'eau et constitue ainsi du bicarbonate ordinaire.

On est donc exposé à rencontrer dans le commerce du carbonate à divers états, selon qu'il est récent ou ancien.

Le sesqui-carbonate d'ammoniaque présente les réactions de l'ammoniaque : il verdit fortement le sirop de violettes, possède une saveur âcre et piquante, et une odeur d'ammoniaque très-prononcée. Il est très-volatil et se vaporise peu à peu à l'air libre, même à la tempéra-

ture ordinaire : on le chasse aisément de sa dissolution dans l'eau en portant cette dissolution à l'ébullition. Il est très-soluble dans l'eau froide. Mis en contact avec les diverses bases alcalines, il leur abandonne son acide et laisse dégager son ammoniaque. Il précipite les sels de chaux, mais la réaction est accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique.

Bien qu'il soit volatil à la température de l'eau bouillante, il peut néanmoins s'obtenir cristallisé d'une dissolution chaude, par le refroidissement. Il suffit pour cela d'en saturer l'eau à 60 ou 80° C. On filtre la dissolution ; et elle dépose par le refroidissement, un grand nombre de cristaux transparens, grenus, sans formes bien prononcées. C'est dans cet état qu'on le vend dans les pharmacies sous le nom de sel volatil d'Angleterre.

Le sesqui-carbonate d'ammoniaque obtenu par sublimation était désigné par les anciens chimistes sous le nom d'alcali volatil concret.

3314. *Bi-carbonate d'ammoniaque.* On prépare ce sel, en faisant passer un courant de gaz acide carbonique dans une dissolution d'ammoniaque caustique ou de sesqui-carbonate d'ammoniaque. On peut même l'obtenir, en abandonnant ce dernier sel à l'air ; il perd une partie de son ammoniaque et se convertit en bi-carbonate.

Le bi-carbonate d'ammoniaque est moins soluble dans l'eau que le sesqui-carbonate ; il se dissout dans 8 parties d'eau froide et dans une plus petite quantité d'eau chaude, de laquelle il se sépare par le refroidissement. Sa saveur et ses réactions ne sont pas alcalines. Il ne possède pas d'odeur ammoniacale. En chauffant sa dissolution, une partie de son acide carbonique se dégage et le sel lui-même se volatilise ensuite, mais ramené à l'état de sesqui-carbonate.

Quand on met le bi-carbonate d'ammoniaque en contact avec un sel soluble, autre que ceux pouvant former des bi-carbonates, il en résulte un dégagement de gaz acide carbonique et un précipité de carbonate,

Le bi-carbonate d'ammoniaque renferme

4 vol. ammoniaque	214,5	21,6
4 vol. acide carbonique	553,0	55,8
4 vol. vapeur d'eau	225,0	22,6
	992,5	100,0

Ce sel est quelquefois employé comme réactif.

3315. *Sous-carbonate d'ammoniaque.* Quand on mêle ensemble 1 volume de gaz acide carbonique sec et 2 volumes de gaz ammoniaque également sec, l'absorption des gaz est lente, mais complète, et on obtient un produit solide, blanc, qui cristallise sur les parois du vase. En mettant un excès de l'un ou l'autre gaz, l'absorption se fait toujours dans les mêmes rapports, pourvu que les gaz soient parfaitement secs. Quand les gaz sont humides, on peut obtenir une plus grande absorption de gaz acide carbonique, et il se produit alors du sesqui-carbonate ou même du bi-carbonate d'ammoniaque.

Quand on traite par l'eau le sous-carbonate d'ammoniaque, on le transforme en sesqui-carbonate.

Il est fort à croire, que ce prétendu sel n'est autre chose qu'une amide et qu'au lieu de le représenter par la formule

$$C^2\, O^2,\ Az^2\, H^6,$$

il faudrait le concevoir, comme étant formé de

$$C^2\, O,\ Az^2\, H^4,\ H^2\, O,$$

auquel cas, il représenterait de l'urée hydratée. Rien n'est, certainement, plus digne d'attention que l'étude de ce singulier composé, le seul parmi ceux que forme l'ammoniaque avec les acides oxigénés secs, qui offre assez bien les caractères d'un sel, pour qu'on ait pu s'y tromper; car

tout porte à croire qu'il y a erreur dans l'opinion admise jusqu'ici sur sa nature.

3316. L'ammoniaque forme des combinaisons de peu d'intérêt avec beaucoup d'autres acides. Nous avons déjà étudié celles qui méritent quelque attention, en ce qui concerne les acides organiques, en nous occupant de chacun d'eux. Il nous reste à dire quelques mots d'une série de composés, qui ont été reconnus par Davy, et que M. Rose a étudiés dernièrement avec beaucoup de soin et d'heureux résultats. Ce sont les produits que l'ammoniaque forme en se combinant avec divers chlorures métalliques ou non métalliques.

Le gaz ammoniaque sec agit vivement sur le protochlorure de phosphore. Il se produit beaucoup de chaleur et on obtient une matière dure, blanche et pulvérulente qui présente des taches brunâtres en quelques endroits : M. Rose les attribue à du phosphore qui devient libre par l'élévation de température qui se produit. En faisant passer très-lentement l'ammoniaque sur le chlorure de phosphore et en le refroidissant au moyen d'un mélange frigorifique, le chlorophosphure d'ammoniaque obtenu est parfaitement blanc et sans taches brunes.

Ce composé, lorsqu'il est bien blanc, se dissout dans l'eau avec lenteur, mais en totalité. Sa composition est telle, qu'en prenant de l'eau, il donne du phosphite neutre et de l'hydrochlorate d'ammoniaque. Il contient donc $Ph\,Ch^3 + 5\,Az\,H^3$.

C'est au moyen de ce composé, que M. H. Rose a obtenu récemment l'azoture de phosphore.

Pour obtenir ce corps remarquable, on fait rougir du chlorophosphure d'ammoniaque récemment préparé, en ayant soin d'empêcher tout accès de l'air. On y parvient en plaçant la substance dans un tube de verre peu fusible, d'un diamètre assez grand. On l'échauffe avec précaution, sur un bon feu de charbon, pendant qu'on y fait

passer un courant d'acide carbonique desséché sur du chlorure de calcium. Il faut pousser l'opération jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs d'hydrochlorate d'ammoniaque.

Le résidu est de l'azoture de phosphore pur, formé de 1 atome phosphore et 2 atomes azote.

Je crois devoir indiquer ici quelques unes des propriétés de ce corps. Il se présente sous la forme d'une poudre très-légère, fixe, infusible et inaltérable au feu, quand on exclut l'accès de l'air. Si on le chauffe à l'air, il se forme de l'acide phosphorique. Il est insoluble dans l'eau et dans presque tous les acides. L'acide nitrique fumant et l'acide sulfurique concentré le transforment en acide phosphorique. Il résiste à l'action des autres acides, ainsi qu'à celle des dissolutions alcalines concentrées. Mêlé avec l'hydrate de potasse fondu, il se décompose facilement : il se dégage beaucoup d'ammoniaque et il se produit du phosphate de potasse.

L'hydrogène, à une température rouge, agit sur cette matière d'une manière fort remarquable : il la décompose en produisant de l'ammoniaque et il met le phosphore en liberté.

Le perchlorure de phosphore, comme le protochlorure, absorbe rapidement le gaz ammoniaque sec ; mais la combinaison qu'il forme est moins stable que la précédente, et les quantités d'ammoniaque absorbées varient d'ailleurs beaucoup ; la composition du corps défini n'est pas encore connue.

3317. Parmi les composés formés par les chlorures métalliques, nous nous contenterons de mentionner les suivans :

Le perchlorure d'étain, en s'unissant à l'ammoniaque, forme immédiatement et avec chaleur un composé qui contient, d'après M. H. Rose :

Perchlorure d'étain	86,73
Ammoniaque	13,27
	100,00

On peut le distiller dans le gaz hydrogène; il perd seulement un peu d'ammoniaque libre qui se dégage. L'eau ne le décompose pas.

Le gaz ammoniaque sec réagit fortement sur le perchlorure d'antimoine; il se dégage beaucoup de chaleur. La substance qui en provient n'est pas déliquescente; soumise à l'action d'une chaleur modérée, elle devient blanche, sans s'altérer; un plus haut degré de chaleur la sublime, sans qu'il y ait dégagement d'ammoniaque ou de gaz hydrochlorique : la matière sublimée conserve sa couleur blanche.

En dirigeant un courant de gaz ammoniaque sec sur du chlorure d'aluminium, on n'aperçoit d'abord aucune action sensible; mais bientôt la matière s'échauffe beaucoup, et l'on obtient un produit solide qu'on peut distiller sans qu'il reste de résidu; mais il se dégage un peu d'ammoniaque. Cette substance, distillée dans un courant d'hydrogène, renferme d'après M. Rose:

Chlorure d'aluminium	87,00
Ammoniaque	13,00
	100,00

Le composé non distillé contient 75,30 de chlorure d'aluminium.

Le perchlorure de fer absorbe lentement le gaz ammoniaque et se combine avec lui. La substance qui résulte de cette combinaison ressemble au perchlorure lui-même; elle absorbe plus lentement que ce dernier l'humidité de l'air. Elle se dissout dans l'eau, en la colorant en brun foncé. Elle contient

Perchlorure de fer	90,34
Ammoniaque	9,66
	100,00

Exposée à une température élevée, cette substance se volatilise en partie sans se décomposer : une autre partie se convertit en protochlorure. Il ne se produit pas de fer métallique.

En traitant le perchlorure de titane par le gaz ammoniaque sec, on obtient une substance brune et solide, qui attire l'humidité de l'air et devient blanche. En chauffant ce composé, on obtient du titane métallique; il se sublime une matière jaunâtre; il se dégage en même temps de l'acide hydrochlorique et quelquefois aussi de l'ammoniaque, si le composé en est saturé.

3318. L'ammoniaque est encore absorbé par les chlorures de silicium, de zirconium, d'arsenic, de nickel, d'argent, et probablement par d'autres chlorures; il en résulte des combinaisons de la même nature que celles dont il vient d'être question, mais leurs proportions n'ont pas été déterminées. On se rappelle que c'est en chauffant dans un tube fermé, le chlorure d'argent sec, saturé de gaz ammoniaque, que M. Faraday est parvenu à liquéfier ce gaz. Ce chlorure, à froid, en absorbe de grandes quantités, qu'il abandonne à une douce chaleur.

Les résultats importans obtenus par M. Rose, en étudiant l'action de l'ammoniaque sur le protochlorure de phosphore, doivent engager à examiner d'une manière plus attentive, les composés métalliques dont il vient d'être question. N'offriraient-ils pas le moyen de se procurer des azotures métalliques définis ?

Il ne serait pas moins intéressant d'étudier l'action de l'ammoniaque sur les bromures, iodures et sulfures correspondans. En certains cas, peut-être, où les chlorures ammoniacalisés subiraient des réactions destructives, les composés formés par l'iode, par exemple, se comporteraient mieux, l'affinité de ce corps pour l'hydrogène et sa tendance à décomposer l'ammoniaque étant moindres.

CHAPITRE XIX.

ALCALIS *organiques et leurs combinaisons.*

3319. Sous le nom d'*alcalis végétaux*, d'*alcalis organiques*, d'*alcaloïdes*, on désigne une classe de composés renfermant, en général, du carbone, de l'hydrogène, de l'oxigène et de l'azote. Leur découverte, qui date des premières années de ce siècle, n'a pris quelque importance que vers 1816, époque à laquelle l'existence de la morphine, l'un des plus importans d'entre eux, fut mise hors de doute, par M. Sertuerner. Son premier travail, publié en 1805, demeura ignoré jusqu'à ce qu'un second mémoire, qu'il mit au jour dix ans plus tard, eût fixé l'attention générale sur ce nouveau corps. A peine son existence fut-elle reconnue, que MM. Pelletier et Caventou, dans une suite de mémoires, firent connaître des bases analogues, au nombre desquelles se trouve la quinine, dont la thérapeutique s'est emparée avec tant de profit.

Les bases organiques sont toutes douées d'une action énergique sur l'économie animale, qui en fait des poisons redoutables ou des médicamens héroïques. Ce caractère une fois reconnu, on a cherché de pareilles bases dans tous les végétaux remarquables par leur action physiologique, et on a presque toujours réussi à en extraire quelque nouvel alcali. Il est donc à présumer que le nombre de ces corps ne sera guère moins considérable, un jour, que celui des acides organiques.

Les bases organiques réagissent sur les couleurs végétales à la manière des alcalis, ce qui ne permet pas de les confondre avec les carbures d'hydrogène basiques dont nous avons parlé précédemment. Elles verdissent toutes

le sirop de violettes et saturent les acides les plus énergiques par simple mélange et sans qu'il soit nécessaire de recourir aux précautions qu'on emploie dans la formation des éthers. Les sels qu'elles forment se comportent comme des sels ordinaires et obéissent immédiatement à l'action des réactifs propres à y déceler l'acide ou la base.

En général, les alcalis organiques sont solides, mais il pourrait en exister de liquides. Ils sont inodores et fixes; néanmoins, la cinchonine, la daturine, l'hyoscyamine, l'atropine et la nicotine, paraissent volatiles à une température élevée. On a signalé, même, dans la ciguë, l'existence d'un alcali qui serait odorant et volatil à la température ordinaire.

Ceux que l'on connaît le mieux sont amers ou âcres d'une manière fort intense. Ils sont plus denses que l'eau, cristallisables avec plus ou moins de facilité.

Soumis à la distillation, ceux qui sont fixes se décomposent généralement en un produit goudronneux abondant, qui est accompagné d'un peu de liqueur aqueuse, empyreumatique et ammoniacale. Il se développe peu de gaz.

Chauffées au contact de l'air, toutes ces bases peuvent s'y enflammer, et brûlent alors à la manière des résines, avec une flamme fuligineuse.

3320. Les bases organiques ne s'altèrent point à l'air, soit à l'état sec, soit à l'état humide.

Le chlore, le brôme et l'iode agissent sur elles avec énergie, car ils les dissolvent et les modifient. Mais on n'a pas étudié les produits de cette réaction. M. Donné s'est occupé de l'effet colorant de la vapeur de brôme ou d'iode sur ces corps. En général, ils prennent des teintes jaunes ou brunes, quand on les place sous une cloche à côté d'une capsule qui contient du brôme ou de l'iode. Cette réaction ne peut servir à les distinguer entre eux. Le soufre ne les altère pas et ne contracte même aucune union avec eux.

Parmi ces bases, les mieux connues sont peu solubles dans l'eau. Mais, c'est là sans doute un caractère peu général, car on verra, par les procédés d'extraction usités, que les moins solubles ont dû se présenter les premières aux observateurs. On en connaît déjà qui se dissolvent aisément dans l'eau, et tout porte à croire qu'on en découvrira de plus solubles encore.

L'alcool les dissout très-facilement à chaud, et en abandonne par le refroidissement une partie sous forme de cristaux plus ou moins déterminables.

Ces bases étant solubles doivent passer avant les oxides métalliques insolubles, relativement à la tendance à s'unir aux acides. Mais elles cèdent le pas aux bases de la première section, à l'ammoniaque et à la magnésie. Ces derniers corps sont donc employés pour décomposer les sels qu'elles forment et pour les isoler.

Tous leurs sels sont décomposés par la pile. Comme à l'ordinaire, l'acide se rend au pôle positif, et la base au pôle négatif.

Les sulfates, nitrates, hydrochlorates, acétates, sont généralement solubles dans l'eau. Les tartrates, oxalates et gallates sont souvent insolubles, mais ils se dissolvent presque toujours à la faveur d'un excès d'acide.

L'acide iodique forme avec presque tous ces alcalis des sous-sels solubles et des sels neutres insolubles, surtout dans l'alcool. M. Sérullas indique cet acide, comme un bon moyen pour précipiter les plus légères trances de ces bases d'une dissolution alcoolique, même quand elles sont à l'état de sels. Une dissolution alcoolique d'acide iodique précipite également les sels dissous dans l'eau. La morphine se comporte d'une manière spéciale; elle décompose l'acide iodique et met l'iode à nu.

Le tannin forme avec ces bases des composés qui sont souvent insolubles. Presque tous leurs sels sont précipités par la noix de galle; mais le précipité se redissout dans

un excès d'acide, ou même dans l'alcool. M. Henri a proposé le tannin pur, comme un moyen d'essai pour les quinas.

Si, dans une solution d'un hydrochlorate à base organique, on verse une solution étendue de bichlorure de mercure, il se forme, d'après M. Caillot, un précipité blanc, cailleboté, que l'agitation rend très-abondant. Ce précipité est, en général, légèrement soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il est incristallisable, inaltérable à l'air. Sa saveur rappelle celle du bichlorure de mercure et celle de l'hydrochlorate employé. C'est un composé de bichlorure de mercure et d'hydrochlorate de la base employée.

Les hydriodates à base organique forment de semblables combinaisons avec l'iodure rouge de mercure.

On voit, par là, que ces sels se comportent comme l'hydrochlorate ou l'hydriodate d'ammoniaque.

3321. En général, les bases organiques ne se rencontrent pas libres dans les végétaux ; elles s'y trouvent combinées à des acides plus ou moins puissans, qui les saturent. Elles affectionnent certaines familles de plantes, et souvent la même base se retrouve dans plusieurs espèces du même genre. On ne peut dire qu'elles se rencontrent dans aucun organe d'une manière spéciale, quoique tout porte à croire qu'elles ne sont pas déposées d'une manière indifférente dans le tissu végétal.

Rien de plus facile que l'extraction des bases insolubles, puisqu'il suffit, en général, de traiter la substance végétale par une eau acidulée au moyen de l'acide hydrochlorique. Après une ébullition convenable, on filtre la liqueur qui renferme l'alcali dissous par l'excès d'acide, et on neutralise celui-ci au moyen de l'ammoniaque, de la chaux ou de la magnésie. L'alcali, mis en liberté, se précipite en flocons que l'on purifie.

Mais si l'alcali est lui-même soluble, cette méthode ne peut plus être mise en usage et il faut recourir à des pro-

cédés variés, qui seront exposés pour chaque cas particulier.

3322. La composition de ces bases est devenue dans ces derniers temps l'objet des expériences de divers chimistes. Les notions qu'on possède à ce sujet leur assignent les formules suivantes :

Cinchonine	$C^{40}\ H^{22}\ Az^{2}\ O$
Quinine	$C^{40}\ H^{24}\ Az^{2}\ O^{2} + H^{4}\ O^{2}$
Aricine	$C^{40}\ H^{24}\ Az^{2}\ O^{3}$
Strychnine	$C^{60}\ H^{32}\ Az^{2}\ O^{3}$
Brucine	$C^{64}\ H^{36}\ Az^{2}\ O^{6} + H^{12}\ O^{6}$
Morphine	$C^{68}\ H^{36}\ Az^{2}\ O^{6} + H^{4}\ O^{2}$
Codéine	$C^{62}\ H^{40}\ Az^{2}\ O^{5} + H^{4}\ O^{2}$
Narcotine	$C^{80}\ H^{40}\ Az^{2}\ O^{12}$
Narcéine	$C^{64}\ H^{48}\ Az^{2}\ O^{16}$
Delphine	$C^{54}\ H^{38}\ Az^{2}\ O^{2}$
Vératrine	$C^{68}\ H^{43}\ Az^{2}\ O^{6}$

Il est facile de voir que ces bases ont toutes un poids atomique considérable, et par conséquent une faible capacité de saturation.

On peut remarquer que les quantités d'oxigène qu'elles contiennent n'ont aucun rapport avec leur capacité de saturation et qu'elles ne prennent point, pour former des sels neutres, des quantités d'acide proportionnelles à leur oxigène. Le carbone, l'hydrogène ne varient pas moins que l'oxigène, et n'offrent aucune relation constante entre eux.

Un seul de leurs élémens, l'azote, paraît constant, et il est digne de remarque que sa quantité soit précisément celle qui existerait dans un équivalent d'ammoniaque. On aurait tort néanmoins de s'en fier d'une manière absolue à cette règle. On peut toujours, en doublant ou sous-doublant l'atome, le ramener à contenir cette quantité d'azote, mais on s'expose à regarder, comme analogues des sels différens, par leur état de saturation. Il faut donc, pour

chaque base, fixer l'atome par l'étude des sels indépendamment de l'analyse élémentaire.

On pourrait croire, d'après cela, que ces bases renferment de l'ammoniaque et lui doivent leur caractère alcalin. Mais cette opinion ne peut être fondée, car il faudrait que l'ammoniaque fût combinée à un autre corps, et qu'elle n'eût pourtant pas perdu de sa capacité de saturation propre, ce qui ne saurait être. J'ai comparé, il y a dix ans dans mes cours, les alcalis organiques à l'urée, et je ne vois aucun motif de changer de point de vue à cet égard. Comme eux, l'urée forme des sels définis; elle offre une composition et peut-être même une capacité de saturation analogues. Je serais donc porté à regarder les alcalis organiques comme des amides résultant de l'action de l'ammoniaque sur des acides préexistans à leur formation. Nous connaissons maintenant des amides neutres et des amides acides, rien ne s'oppose à l'existence des amides basiques. Quoi qu'il en soit, il est évident qu'on ignore la nature intime des alcalis végétaux et qu'on n'a même fait jusqu'ici aucun effort pour la découvrir. Les chimistes qui les ont étudiés ont procédé généralement dans les vues de l'ancienne école de chimie organique et non dans l'esprit de l'école nouvelle.

3323. La théorie que l'on propose relativement aux sels ammoniacaux et aux éthers, trouve ici une objection sérieuse, car on ne saurait l'appliquer à ces bases que rien n'autorise à regarder comme les oxides d'un métal composé.

En effet, elles se combinent purement et simplement avec les hydracides, sans rien perdre, à la manière de l'ammoniaque. Il faudrait donc supposer, si l'on ne veut admettre aucun hydrochlorate, que l'hydrogène de l'hydracide s'unit à la base, pour la convertir en métal et que celui-ci s'unit à son tour à l'élément négatif de l'hydracide pour constituer un chlorure ou un composé analogue, comme on propose de le faire pour l'hydrochlorate

d'ammoniaque et l'éther hydrochlorique, par exemple.

Or, dans cette supposition, la base ne pourrait se combiner aux oxacides, qu'après avoir fixé l'eau nécessaire pour la métalliser par son hydrogène et pour oxider par son oxigène le métal ainsi formé. Mais les bases organiques anhydres, telles que la cinchonine et la strychnine forment des sulfates qui sont anhydres, et se comportent précisément, par là, comme des oxides métalliques. On est donc conduit à admettre qu'elles se combinent directement à ces acides, qu'elles jouent le rôle de bases par elles-mêmes, sans que l'eau intervienne pour rien dans la réaction.

Ainsi, l'ensemble des faits prouve que ces bases se comportent avec les oxacides comme des bases oxigénées, et avec les hydracides comme des bases hydrogénées.

Nous n'avons parlé, plus baut, que des bases anhydres. Celles qui sont hydratées perdent leur eau, en formant des sels avec les hydracides; mais elles la conservent, en s'unissant aux oxacides.

CINCHONINE. QUININE. ARICINE.

Fourcroy, *Ann. de chim.*, t. 8, p. 113.
Vauquelin, *Ann. de chim.*, t. 59, p. 130.
Gomès, *Edinb. med. journ.*, octob. 1811.
Pelletier et Caventou, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 15, p. 291 et 337.
Badollier, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 17, p. 273.
Voreton, *Ann, de chim. et de phys.*, t. 17, p. 439.
Geiger, *Mag. pharm.*, t. 7, p. 44.
Callaud, *Journ. de pharm.*, t. 8, p, 163.
Pelletier et Dumas, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 24, p. 169.
Baup, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 27, p. 323.

HENRI, *Journ. de pharm.*, t. 11, p. 334.
HENRI et PLISSON, *Journ. de pharm.*, t. 3, p. 268.
HENRI et DELONDRE, *Journ. de pharm.*, t. 20, p. 157.
LIEBIG, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 47, p. 163.

3324. Les propriétés éminemment fébrifuges des quinquinas ont engagé depuis long-temps les chimistes à faire l'analyse de cette précieuse écorce. Chacun se flattait d'isoler les principes actifs dont on y soupçonnait l'existence. Mais, malgré les efforts de Fourcroy, de Vauquelin, et de plusieurs autres chimistes distingués, qui firent de ces recherches le sujet d'importans travaux, la nature de ces principes n'a été connue qu'à l'époque où l'existence des alcalis végétaux était elle-même mise hors de doute.

A la vérité, le docteur Gomès, de Lisbonne, était parvenu à isoler la matière active du quina gris, mais sans en reconnaître la nature. Il l'obtenait en délayant l'extrait alcoolique de cette écorce dans de l'eau distillée, évaporant la dissolution, et traitant le nouvel extrait, par une dissolution de potasse. En filtrant le mélange, il obtenait, sur le filtre, le principe actif, qu'il désignait sous le nom de *cinchonin*. Il le purifiait en le dissolvant dans l'alcool; l'évaporation de la liqueur fournissait le cinchonin cristallisé.

MM. Pelletier et Caventou, en 1820, reprirent le travail de Gomès, et découvrirent dans le corps qu'il avait obtenu, les propriétés d'un alcali végétal; ils changèrent le nom de cinchonin en celui de cinchonine, afin de conserver la terminaison adoptée pour les bases organiques connues à cette époque. Ils reconnurent en même temps, que les diverses espèces de quinquina ne renferment pas toutes le même principe. Le quinquina jaune leur fournit la quinine, dont la thérapeutique s'est aussitôt emparée et dont elle a tiré un parti si heureux. Ils firent connaître parfaitement les propriétés et les com-

binaisons nombreuses de ces deux bases organiques. La découverte de la quinine fait époque dans la science, par l'importance incontestable des services qu'elle rend chaque jour à l'art de guérir.

On trouve dans le commerce trois espèces principales de quinquinas, bien distinctes, tant par leur aspect physique que par la nature ou les proportions des principes actifs qu'ils renferment.

Le quinquina gris, qui est de peu d'intérêt pour l'usage médical, doit son efficacité à la présence de la cinchonine, qui s'y trouve en assez grande quantité. Aussi l'emploie-t-on toujours, quand il s'agit de préparer cet alcali.

Le quinquina jaune, dans lequel MM. Pelletier et Caventou ont découvert la quinine est exclusivement employé à la préparation de cette base.

Le quinquina rouge, qui contient la cinchonine et la quinine en proportions à peu près égales, est très-estimé et d'un prix plus élevé que les précédens, ce qui ne permet pas de le consacrer à leur extraction.

Enfin, dans ces derniers temps, M. Pelletier a fait connaître une nouvelle base, l'*aricine*, qu'il a extraite d'une écorce vendue comme quinquina, et qui provient probablement d'un arbre de la même famille.

La cinchonine, la quinine et l'aricine se ressemblent beaucoup. Leur composition, leurs propriétés et leur gisement conduisent également à les grouper en une petite famille, comme nous le faisons ici.

CINCHONINE.

3325. MM. Pelletier et Caventou employaient la mé-

thode suivante pour se procurer le cinchonine pure. On traite à chaud 2 kil. de quinquina gris, concassé, par 6 kil. d'alcool. On répète quatre fois ce traitement, on réunit les teintures alcooliques et on les distille pour en retirer tout l'alcool, après y avoir ajouté 2 litres d'eau. On filtre le résidu trouble qui laisse sur le filtre une substance rougeâtre d'une apparence résineuse qu'on lave avec de l'eau légérement alcalisée par la potasse, jusqu'à ce que les liqueurs passent incolores. La matière, restée sur le filtre, après avoir été abondamment lavée à l'eau distillée, est d'un blanc verdâtre, très-fusible, soluble dans l'alcool et susceptible de cristalliser. C'est la cinchonine qui contient encore, il est vrai, une certaine quantité de matière grasse.

Pour la purifier, on la dissout dans l'acide hydrochlorique très-étendu; on obtient une liqueur d'un jaune doré qu'on traite par la magnésie, à l'aide d'une légère chaleur. L'acide faible dissout la cinchonine et peu de matière grasse; la magnésie employée en excès décompose l'hydrochlorate de cinchonine et forme un précipité qui renferme la cinchonine mêlée avec l'excès de magnésie. Le mélange jeté sur un filtre après son entier refroidissement, et lavé avec de l'eau, la colore d'abord en jaune; on s'arrête quand les lavages sont incolores. Le précipité desséché au bain-marie, est traité, à trois reprises, par l'alcool bouillant qui dissout la cinchonine. Les dissolutions donnent, par évaporation, des cristaux aiguillés d'un blanc sale. On les redissout dans l'alcool, on met de nouveau la dissolution à cristalliser et on obtient alors une matière cristalline très-blanche et brillante. On peut aussi obtenir des cristaux très-blancs, en lavant les premiers

produits à froid avec de l'éther sulfurique. Ces cristaux sont de la cinchonine très-pure.

Comme la cinchonine est sans usages, il est rare qu'on soit dans le cas de la préparer pour elle-même. On met à profit les eaux-mères provenant de l'extraction du sulfate de quinine, qui renferment beaucoup de sulfate de cinchonine, pour en retirer cette dernière base. Si on avait à traiter du quina gris, pour en retirer la cinchonine, il vaudrait mieux employer une méthode analogue à celle par laquelle on extrait la quinine du quina jaune, que de se servir du procédé primitif de MM. Pelletier et Caventou.

3326. La cinchonine obtenue par évaporation lente de sa solution alcoolique, se présente en aiguilles prismatiques déliées; par évaporation rapide, elle se dépose en plaques blanches translucides, cristallines.

Elle est très-peu soluble dans l'eau; elle demande deux mille cinq cents fois son poids de ce liquide bouillant pour se dissoudre; par le refroidissement, la liqueur devient généralement opaline, ce qui prouve que la cinchonine est encore moins soluble à froid.

La cinchonine a une saveur amère particulière; mais, cette saveur est longue à se développer, et a peu d'intensité en raison de l'insolubilité de cette substance. Rendue soluble par son union avec les acides, sa saveur devient très-amère, styptique et persistante, en tout semblable à celle d'une forte décoction de quinquina, à cela près qu'elle est moins astringente. La cinchonine exposée à l'air, ne s'altère pas. La chaleur exerce sur elle une action remarquable. Chauffée doucement dans un tube un peu large, la cinchonine bien sèche n'entre pas en fusion, mais fournit une sublimation cristalline. On a cru, dans le

temps, que la cinchonine elle-même se volatilisait; mais on l'a admis sans preuves; il serait bon d'étudier ce sublimé.

La cinchonine est très-soluble dans l'alcool, surtout à l'aide de la chaleur; une solution alcoolique, saturée à la température de l'ébullition, cristallise par le refroidissement; ces solutions sont très-amères.

Elle se dissout dans l'éther; cependant elle y est bien moins soluble que dans l'alcool, surtout à froid; elle se dissout aussi, quoiqu'en très-petite quantité, dans les huiles fixes et mieux dans les huiles volatiles, du moins dans l'huile de térébenthine. Celle-ci étant saturée à une température élevée, l'abandonne en grande partie, sous forme cristalline, par le refroidissement; elle ne se dépose pas de ses dissolutions dans les huiles fixes.

Elle ne s'unit pas aux corps combustibles, ni à celles de leurs combinaisons avec l'oxigène qui ne sont pas acides. Lorsqu'on traite la cinchonine par l'iode, sous l'influence de l'eau, l'iode, disparaît; la base se dissout et la liqueur reste transparente à chaud; mais par le refroidissement, il se précipite une poudre blanche.

La cinchonine renferme :

40 at. carbone	1528,75	78,67
22 at. hydrogène	137,27	7,06
2 at. azote.	177,03	9,11
1 at. oxigène.	100,00	5,16
	1942,05	100,00

3327. *Sous-sulfate de cinchonine.* La cinchonine se combine, ainsi que l'a fait voir M. Baup, en deux proportions avec l'acide sulfurique. Le sous-sulfate cristallise en prismse

rhomboïdaux de 83° et 97°. Ces cristaux ordinairement très-courts, sont terminés par une troncature ou par un biseau. Ce sel est soluble dans 6 parties environ d'alcool à 0,85 de densité et dans 11 parties d'alcool absolu à 13°. Il se dissout dans environ 54 parties d'eau à température ordinaire. Il est formé de

2 at. cinchonine	3884,10	84,3
1 at. acide sulfurique	501,16	10,8
4 at. eau	225,00	4,9
	4610,26	100,0

Chauffé dans une étuve à 120°, ce sel perd toute son eau de cristallisation, et il reste absolument sec.

Sulfate neutre de cinchonine. En ajoutant de l'acide sulfurique au sous-sulfate de cinchonine et évaporant la dissolution jusqu'à pellicule, on obtient, au bout de quelque temps, le sel neutre cristallisé.

Le sulfate neutre de cinchonine est incolore, inaltérable à l'air à la température ordinaire; mais lorsque la température est un peu élevée, ou si l'air est bien sec, il devient légèrement opaque. Il s'effleurit promptement quand on l'expose à une douce chaleur. Il cristallise en octaèdres rhomboïdaux qui sont rarement complets; ces cristaux se laissent très-facilement cliver perpendiculairement au grand axe en tranches nettes et brillantes.

Ce sel est soluble dans environ la moitié de son poids d'eau à 14°. Il se dissout dans un peu moins de son poids d'alcool d'une densité de 0,85 à 14°, et dans un poids égal d'alcool absolu à la même température. L'éther sulfurique ne le dissout pas. Il renferme

1 at. cinchonine	1942,05	67,24
1 at. acide sulfurique	501,16	17,24
16 at. eau	900,00	15,52
	3343,21	100,00

Hydrochlorate de cinchonine. Ce sel, tel qu'on l'ob-

tient, en neutralisant exactement la cinchonine par l'acide hydrochlorique faible, paraît être un sous-sel. Il est très soluble dans l'eau. Il cristallise en aiguilles, sans forme déterminable. Il est soluble dans l'alcool ; l'éther sulfurique n'en dissout que des traces. Il fond à une température inférieure à celle de l'eau bouillante. Il renferme, d'après MM. Pelletier et Caventou :

2 at. cinchonine	3884,10	89,5
1 at. acide hydrochloriq.	455,14	10,5
	4339,24	100,0

La cinchonine sèche, exposée à l'action du gaz acide hydrochlorique sec, se combine avec lui, et forme un composé que M. Liebig regarde comme le sel neutre. Il renferme.

1 at. cinchonine	1942,05	81,0
1 at. acide hydrochlor.	455,14	19,0
	2397,19	100,0

Nitrate de cinchonine. Pour préparer le nitrate de cinchonine, il faut employer de l'acide nitrique très-étendu; car cet acide, à l'état concentré, réagit sur les élémens de la cinchonine. Ce sel possède un caractère remarquable ; lorsque la solution est assez concentrée, soit à chaud, soit à froid, une portion du nitrate se sépare en globules d'apparence oléagineuse. Si on recouvre ces globules d'eau, ils se convertissent au bout de quelques jours, en un groupe de cristaux très-réguliers. Ce caractère distingue la cinchonine et la quinine qui le possède aussi, des autres alcalis organiques.

Chlorate de cinchonine. Il s'obtient en dissolvant la cinchonine par l'acide chlorique. Il cristallise en belles houppes volumineuses, parfaitement blanches. Il fond d'abord par l'action de la chaleur, mais en chauffant davantage, il se décompose avec explosion. Il est moins fu-

sible et se décompose plus tôt que le chlorate de quinine. D'après Sérullas, ce sel renferme $Ch^2 O^5 + 2$ Cinch.

Iodate de cinchonine. Se prépare par l'acide iodique dissous et la cinchonine. On obtient par évaporation des cristaux prismatiques très-fins, qui se groupent sous forme d'aigrettes ressemblant à de l'amiante. M. Sérullas y a trouvé $I^2 O^5 + 2$ Cinch.

Phosphate de cinchonine. Le phosphate de cinchonine est très-soluble, ne donne que des rudimens de cristaux, ou se présente sous forme de plaques transparentes.

Arséniate de cinchonine. L'acide arsénique forme avec la cinchonine, un sel neutre très-soluble, cristallisant difficilement.

Acétate de cinchonine. L'acide acétique dissout la cinchonine; la liqueur est toujours acide, quelque excès de cinchonine qu'on ait employé. Cet acétate évaporé à l'aide de la chaleur, laisse déposer, par refroidissement, de petits grains ou des paillettes translucides. Ces petits cristaux lavés ne sont plus acides et sont peu solubles. Quand, au contraire, on l'évapore lentement à siccité, il donne une masse gommeuse, que l'eau froide décompose en acétate acide qui se dissout, et en sous-acétate qui reste au fond de la liqueur. Un excès d'acide détermine l'entière dissolution du sel.

Oxalate de cinchonine. L'acide oxalique forme avec la cinchonine un sel neutre, très-peu soluble à froid, qui devient plus soluble lorsqu'on ajoute un excès d'acide. On l'obtient facilement, en versant de l'oxalate d'ammoniaque dans un sel de cinchonine neutre et soluble. Il se forme, sur-le-champ, un précipité blanc insoluble dans l'eau froide; mais l'eau bouillante en dissout des quantités très-sensibles. L'acide oxalique en excès le redissout facilement; ce sel est très-soluble dans l'alcool, surtout à chaud; une partie s'en précipite par le refroidissement.

Tartrate de cinchonine. Le tartrate de cinchonine est

peu soluble; les tartrates alcalins précipitent aussi les sels solubles de cinchonine. Ce sel est cependant plus soluble que le précédent.

Gallate de cinchonine. L'acide gallique forme avec la cinchonine un sel neutre peu soluble à froid; ce sel est plus soluble à chaud. Par le refroidissement, les liqueurs qui en contiennent, se troublent et deviennent laiteuses; mais au bout de quelques heures, elles s'éclaircissent, et on trouve le gallate de cinchonine, sous forme de petits cristaux grenus, translucides.

Les sels de cinchonine qu'on a considérés comme neutres, pourraient être regardés comme des bisels; les sous-sels seraient alors des sels neutres, et le poids atomique de la cinchonine serait doublé. Cette réflexion s'applique à la quinine, et à toutes les autres bases organiques probablement.

QUININE.

3328. On peut extraire cet important alcali végétal du quina jaune, en suivant le procédé que MM. Pelletier et Caventou employaient dans l'origine pour retirer la cinchonine du quina gris. Mais, il est plus simple maintenant, de se servir pour cette extraction, du sulfate de quinine qu'on trouve dans le commerce. On le dissout dans l'eau et on en précipite la quinine par un alcali étendu. On emploie de préférence l'ammoniaque; la quinine se précipite en flocons blancs, qui se colorent ordinairement un peu pendant leur dessiccation.

La quinine ne cristallise qu'avec beaucoup de difficulté. Pendant long-temps, on a cru qu'on ne pouvait l'obtenir sous cette forme. M. Pelletier, le premier, a fait voir qu'en la dissolvant dans l'alcool à 40 degrés et en abandonnant la dissolution dans un endroit froid et sec, on obtient, au moyen d'une évaporation spontanée, des houppes soyeuses d'une forme indéterminable.

On l'obtient aussi cristallisée, au moyen de l'alcool, en dissolvant à chaud dans ce véhicule, le précipité blanc qu'on obtient, en précipitant le sulfate de quinine par l'ammoniaque. On ajoute un peu d'ammoniaque à la dissolution chaude, et par le refroidissement de la liqueur, on obtient la quinine en aiguilles très-fines, brillantes et soyeuses, entièrement exemptes d'ammoniaque.

Enfin, MM. Henri et Delondre ont indiqué récemment le procédé suivant. On prend un sel de quinine cristallisé et très-pur, on le dissout dans une grande quantité d'eau, et on en précipite la quinine par l'ammoniaque. Lorsque le dépôt est lavé, on le dissout dans l'alcool faible, et on ajoute de l'eau à la dissolution, jusqu'à ce qu'elle devienne laiteuse. On l'abandonne à l'air libre et en peu de jours les portions qui se sont précipitées sous forme d'une résine fluide, se changent en cristaux radiés. Les parois du vase se couvrent aussi de semblables cristaux, qui ont la forme de prismes allongés à six pans et qui sont efflorescens.

2329. La quinine cristallisée est un hydrate. Quand on soumet ces cristaux à l'action de la chaleur, ils se ramollissent d'abord, puis se réduisent en une poudre blanche. Ils ne changent d'état qu'au-delà de 150 à 155° C., température à laquelle ils fondent, en perdant de l'eau. La quinine refroidie brusquement, devient ensuite jaune, translucide et friable comme la colophane. Quand elle est bien pure, et qu'on la laisse se solidifier lentement après sa fusion, elle prend un aspect moiré, une cassure fibreuse et devient opaque. Dans tous les cas, une fois fondue, elle est anhydre. Par le frottement, elle devient fortement électrique et prend l'électricité résineuse.

La quinine précipitée et la quinine cristallisée, sont donc l'une et l'autre à l'état d'hydrate. La quinine anhydre, en présence de l'eau, se gonfle au bout de quelque temps, se délite et repasse à l'état d'hydrate.

La quinine possède une saveur très-amère, qui rappelle

entièrement l'amertume du quinquina lui-même. Elle est beaucoup plus amère que la cinchonine. Elle ramène au bleu le papier de tournesol rougi par un acide et forme avec les acides des sels parfaitement définis, qui possèdent tous un aspect nacré particulier. Elle est un peu soluble dans l'eau, car une partie de quinine se dissout dans 200 parties d'eau bouillante. L'alcool la dissout en grande quantité et l'abandonne ordinairement sous la forme d'une masse molle, visqueuse, qui durcit à l'air et prend un aspect résineux. Elle se dissout en plus grande quantité dans l'éther que la cinchonine.

La quinine anhydre a été analysée par M. Pelletier et moi. M. Liebig a vérifié depuis cette analyse et a trouvé, pour ce corps, la composition suivante :

40 at. carbone	1528,75	74,39
24 at hydrogène	149,75	7,25
2 at. azote	177,03	8,62
2 at. oxigène	200,00	9,74
	2055,53	100,00

Quand on traite les quinas pour en retirer cette base, on obtient ordinairement, quel que soit le procédé d'extraction qu'on emploie, un mélange de quinine et de cinchonine, soit libres, soit à l'état de sels. Pour les séparer, quand elles sont libres, on les dissout dans l'alcool, on évapore la dissolution jusqu'à un certain point; la cinchonine cristallise par le refroidissement, et la quinine qui est plus soluble reste mêlée avec une petite quantité de cinchonine dans la dissolution. En réitérant ce traitement, on arrive bien près d'une purification exacte. On peut encore faire digérer le mélange avec de l'éther qui dissout la quinine et laisse la cinchonine.

Si les deux bases sont à l'état de sulfates, on concentre jusqu'à un certain point la dissolution ; le sulfate de quinine cristallise le premier comme moins soluble ; l'eau-

mère retient le sulfate de cinchonine, mêlé d'une petite quantité de sulfate de quinine.

3330. *Sulfates de quinine.* Il existe deux sulfates de quinine : un sulfate neutre et un sulfate avec excès de base. On emploie ordinairement en médecine le dernier de ces sels.

Les propriétés éminemment fébrifuges des sulfates de quinine, leur ont acquis une haute importance comme médicament. Leur préparation se fait sur une très-grande échelle et a donné lieu à une branche d'industrie nouvelle dont MM. Pelletier et Caventou ont doté leur pays. C'est en France que l'on prépare la majeure partie du sulfate de quinine qui se consomme dans le monde civilisé, ce qui rend l'exportation de ce produit très-considérable. A Paris, on n'en prépare pas moins de 120,000 onces par an.

On connaît plusieurs procédés pour extraire les sulfates de quinine des quinas. Je vais entrer dans quelques détails à ce sujet.

MM. Pelletier et Caventou, traitaient le quina jaune par l'alcool, évaporaient la teinture alcoolique en vaisseaux clos, puis reprenaient le résidu par l'acide hydrochlorique qui dissolvait la quinine et en même temps quelques autres principes. On traitait alors cet hydrochlorate de quinine impur, par la magnésie en excès, qui précipitait la quinine. On lavait cette base mêlée avec l'excès de magnésie par de l'eau pure. On dissolvait enfin la quinine par l'alcool et on l'obtenait après l'évaporation de l'alcool dans un état de pureté assez grand. On la traitait alors par l'acide sulfurique faible pour la convertir en sulfate.

Ce procédé, long et dispendieux, avait été indiqué comme procédé analytique. Mais, quand la quinine fut adoptée, comme médicament, il fallut chercher des moyens plus expéditifs. M. Henri fils a fait connaître un procédé court et économique, qui consiste principalement à traiter

le quina par de l'eau acidulée bouillante, qui lui enlève la quinine, et à remplacer la magnésie par la chaux pour décomposer le sel de quinine ainsi formé. Ce procédé, auquel on a fait subir de légères modifications, est actuellement employé pour fabriquer en grand le sulfate de quinine. Voici à peu près comment on procède.

On réduit le quina jaune en poudre, on le fait bouillir avec 8 à 10 parties d'eau à laquelle on ajoute 12 pour 100 d'acide sulfurique concentré, ou mieux 25 pour 100 d'acide hydrochlorique. On maintient l'ébullition pendant au moins une heure. On passe ensuite cette décoction à travers une toile et l'on soumet le résidu à une seconde et même à une troisième ébullition, en employant les mêmes quantités d'eau et moitié moins d'acide. On procède à ces décoctions, jusqu'à ce que le marc n'ait plus de saveur.

Lorsque les décoctions sont froides, on y ajoute par petites portions du lait de chaux, en ayant soin d'agiter, sans cesse, pour favoriser l'action de cette base sur la liqueur acide. On essaie, de temps en temps, le liquide à l'aide de papiers réactifs. Il faut mettre un excès de chaux, pour former avec la matière colorante une laque insoluble. Sans cette précaution, on rendrait le traitement difficile, et les produits seraient de mauvaise qualité. Dès que la décoction est devenue alcaline, elle perd sa couleur rougeâtre et passe au gris foncé ; un précipité floconneux d'un gris rougeâtre se forme aussitôt.

Quand le dépôt est bien formé, on le verse sur des toiles et on le laisse égoutter ; puis on le soumet à une pression bien graduée.

Les eaux qui s'écoulent, soit des toiles, soit de la presse, sont réunies dans un même réservoir ; elles donnent à la longue un nouveau dépôt.

On obtient donc, au moyen de la presse, le précipité calcaire, sous la forme d'un tourteau, qu'il faut traiter par l'alcool, pour en séparer la quinine. Les uns font dessécher

complétement ce précipité calcaire avant le traitement alcoolique ; les autres le traitent immédiatement ; dans ce dernier cas, on est obligé d'employer de l'alcool plus fort. Mais comme la matière a peu de cohésion, l'alcool la pénètre plus facilement. Quand on dessèche complétement le tourteau, on le réduit ensuite en poudre fine, puis on le fait macérer à chaud avec de l'alcool à 34°. On réitère ces macérations, qui se font à vases clos et au bain-marie, tant que l'alcool se colore sensiblement et acquiert une saveur amère. Mais les derniers liquides sont mis de côté, pour traiter des précipités calcaires non épuisés.

Les liqueurs alcooliques, chargées de quinine, sont ensuite soumises à la distillation et l'on en retire environ les trois quarts de l'alcool employé. On ajoute au résidu de l'acide sulfurique étendu d'eau, jusqu'à ce qu'il rougisse le papier bleu. On évapore la liqueur acide d'une quantité convenable que l'habitude a indiquée, on la laisse refroidir et on la trouve transformée du jour au lendemain, en une masse de sulfate cristallisé en aiguilles. Le sulfate est recueilli sur des toiles où on le laisse égoutter et on le soumet graduellement à la presse.

On recueille les eaux-mères pour les traiter à part, par des évaporations et des cristallisations successives. Il est pourtant préférable de les étendre d'eau, d'en précipiter la quinine par la chaux, et de reprendre ce précipité par l'alcool et l'acide sulfurique, comme dans l'opération primitive.

Le sulfate brut pressé, n'étant pas assez blanc, on le dissout dans une quantité suffisante d'eau bouillante, puis on le fait bouillir quelques instans avec du noir animal pour le décolorer. On filtre chaud et rapidement, on recueille la liqueur limpide dans des terrines où l'on ajoute souvent un peu d'acide sulfurique pour faciliter la cristallisation, qui s'opère ordinairement du jour au lendemain. Après ce temps, on met le sulfate à égout-

ter, puis on le recueille sur des claies et on le dessèche.

Cette dessiccation exige beaucoup de soin, car pour peu qu'elle soit poussée un peu loin, le sel s'effleurit et les cristaux tombent en farine.

Par cette méthode, une livre de bon quina donne ordinairement trois gros, cinquante grains, ou trois gros, soixante grains, de sulfate de quinine. On peut dépasser ce terme de quelques grains, mais il faut employer pour cela de l'alcool à 40° dans le traitement, ce qui détruit le bénéfice.

Cette fabrication consomme une grande quantité d'alcool, ce qui la met sous la surveillance toujours pénible des agens du fisc. Le prix de l'alcool perdu dans les opérations, est d'ailleurs assez considérable pour qu'on ait cherché à éviter l'emploi de ce véhicule. Rien de mieux, à cet égard, que le procédé pour lequel M. Pelletier a pris un brevet d'invention. Quand on s'est procuré les tourteaux secs de quinine et de chaux à la manière ordinaire, on les traite par l'essence de térébenthine, qui dissout la quinine. Cette dissolution agitée avec de l'eau acidulée par l'acide sulfurique abandonne la quinine, qui se convertit en sulfate. Par le repos, l'essence surnage et peut être employée de nouveau, tandis que le sulfate est évaporé, comme à l'ordinaire. Il paraît que l'on retire par ce procédé un vingtième de quinine de moins que par le précédent, ce qui empêche de s'en servir. Mais, on peut espérer qu'avec quelques modifications, on arrivera à extraire la totalité de ce produit. En tout cas, si on voulait obtenir la quinine en Amérique, ce procédé mériterait la préférence sur tous les autres, par sa simplicité.

3331. Je dois mentionner ici deux autres procédés qui diffèrent essentiellement de ceux qu'on vient de décrire.

M. Badollier fait bouillir une partie de quina jaune dans huit parties d'eau rendue alcaline au moyen de la potasse caustique. La liqueur bouillante doit avoir une forte saveur de lessive. Après un quart d'heure d'ébullition, on retire

le feu et on laisse refroidir. On passe le mélange avec expression à travers une toile serrée. On lave le marc à plusieurs reprises et on le soumet à la presse. Le quina étant lessivé, on le fait chauffer légèrement avec de l'eau, en ajoutant peu à peu de l'acide hydrochlorique jusqu'à ce que la liqueur soit acide. Lorsqu'elle est sur le point de bouillir, on la passe et on y ajoute du sulfate de magnésie, puis de la potasse caustique. On recueille le précipité, on le fait sécher et on le traite par l'alcool et l'acide sulfurique.

M. Stoltze fait bouillir une partie de quina en poudre avec 6 fois son poids d'eau, à laquelle on ajoute de la chaux. On exprime et l'on fait digérer la masse exprimée avec une quantité d'acide hydrochlorique égale au seizième du poids de l'écorce. On filtre la dissolution, on la concentre et on la précipite par la potasse caustique. On a ainsi un mélange de chaux et de quinine qu'on sépare au moyen de l'alcool ou même directement par l'acide sulfurique étendu.

Ces procédés ont pour but de retenir dans l'écorce même, les alcalis végétaux, tandis qu'on dissout au moyen de l'eau alcaline les acides, les matières colorantes et extractives, la gomme, etc. Ils sont maintenant peu ou point employés, car ils sont loin de valoir le procédé que j'ai décrit précédemment.

On peut obtenir d'ailleurs par ces divers procédés le sulfate neutre ou le sulfate basique à volonté, selon la quantité d'acide qu'on emploie. Ils s'obtiennent souvent mélangés dans les préparations en grand. Mais on prépare ordinairement le sulfate basique qui a été connu le premier et qui présente divers avantages pour l'usage médical. Voici d'ailleurs les propriétés de ces deux corps.

3332. *Sulfate de quinine basique.* Ce sel s'effleurit promptement à l'air. Il se dissout dans 740 parties d'eau à 13° et dans environ 30 parties à 100°. Il faut quatre-vingts parties d'alcool d'une densité de 0,85 pour le dissoudre

à la température ordinaire. Bouillant, ce liquide le dissout en beaucoup plus grande proportion. Après une évaporation convenable, ce sel cristallise en paillettes ou en aiguilles étroites, longues, légèrement flexibles, douées de l'éclat nacré. Chauffé, il fond facilement et ressemble alors à de la cire fondue. A une température élevée, il prend une belle couleur rouge et finit par brûler sans laisser de résidu. Le sulfate basique cristallisé contient

2 at. quinine	4111,06	74,6
1 at. acide sulfurique	501,16	9,1
16 at. eau	900,00	16,3
Sous-sulfate cristallisé	5512,22	100,0

De ces seize atomes d'eau, douze se dégagent, quand on fait effleurir le sel; il retient alors quatre atomes d'eau, et se trouve composé de

2 at. quinine	4111,06	84,9
1 at. acide sulfurique	501,16	10,3
4 at. eau	225,00	4,8
Sous-sulfate effleuri	4837,22	100,0

D'après M. Baup, ce dernier, desséché à l'étuve, perd le reste de son eau et se trouve alors composé de

2 at. quinine	4111,06	89,1
1 at. acide sulfurique	501,16	10,9
Sous-sulfate anhydre	4612,22	1000,0

M. Liebig trouve, au contraire, au sous-sulfate séché à 120°, la même composition qu'au sous-sulfate effleuri et paraît croire que le sous-sulfate anhydre ne peut être obtenu. C'est un point qui exige donc de nouveaux essais.

Ce sous-sulfate possède une propriété fort remarquable que M. Callaud d'Annecy a observée le premier; il devient

lumineux, lorsqu'on l'expose à une température de 100 degrés. Le frottement augmente beaucoup cette phosphorescence et le corps frotté se trouve chargé d'électricité vitrée, très-sensible à l'électroscope.

Sulfate neutre de quinine. Ce sel se distingue et se sépare aisément du précédent par sa plus grande solubilité dans l'eau. C'est toujours lui qui prend naissance quand la cristallisation se fait en présence d'un excès d'acide sulfurique. Il rougit le papier de tournesol, mais sa saveur n'est pas acide.

Ce sel est soluble dans 11 parties d'eau à 13° C. et dans 8 parties seulement à 22° C. A 100 degrés, il fond dans son eau de cristallisation. Il est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid dans l'alcool faible, ainsi que dans l'alcool absolu. Les cristaux qui se forment dans ce dernier liquide tombent en poudre quand on les expose à l'air.

Il cristallise en prismes rectangulaires, qui sont tantôt comprimés, tantôt à base carrée. Ils sont terminés par une troncature, ou par deux, trois ou quatre facettes. Ce sel cristallise ordinairement en petits prismes aiguillés, et pour obtenir des cristaux un peu volumineux, il faut l'évaporer à l'étuve. Il s'effleurit à l'air. Il contient :

1 at. quinine	2055,53	59,4
1 at. acide sulfurique	501,16	14,3
16 at. eau	900,00	26,3
	3456,69	100,0

Le prix élevé du sulfate de quinine et sa grande consommation ont souvent donné lieu à des fraudes.

On l'a mêlé avec du sucre, du sulfate de chaux cristallisé en aiguilles, de l'acide borique, de l'acide margarique, etc. On reconnaît aisément la présence d'une matière minérale telle que le plâtre ou l'acide borique en in-

cinérant une portion du sel suspect. La matière minérale se retrouve intacte.

La présence du sucre et celle de l'acide margarique se reconnaissent aussi par l'incinération du sel à cause de l'odeur caractéristique que ces deux corps dégagent en brûlant. On peut séparer l'acide margarique au moyen de l'acide hydrochlorique faible, qui ne le dissout pas. Le sucre étant beaucoup plus soluble que les sulfates peut aussi se reconnaître en vertu de cette propriété ; ou mieux encore en dissolvant le sel dans l'eau, le décomposant par un excès de baryte, filtrant la liqueur, enlevant la baryte libre par un courant d'acide carbonique, et évaporant le liquide, qui ne contient alors autre chose que du sucre.

3333. *Hydrochlorate de quinine.* Ce sel est plus soluble que le sulfate de quinine, et moins que l'hydrochlorate de cinchonine. Il diffère aussi de ce dernier par son aspect nacré.

D'après MM. Pelletier et Caventou, il ne contiendrait pas tout-à-fait 7 p. 100 d'acide hydrochlorique, tandis que M. Liebig a trouvé que la quinine exposée à un courant de gaz hydrochlorique sec, en absorbe une quantité telle que le composé en renferme 18 p. 100 environ. Il est donc à croire, qu'il existe deux hydrochlorates de quinine.

Le sel neutre, obtenu par M. Liebig, renferme

1 at. quinine	2055,53	81,9
1 at. acide	455,14	18,1
	2510,67	100,0

Nitrate de quinine. L'acide nitrique s'unit facilement à la quinine, et forme avec elle un nitrate qui, par la concentration des liqueurs, se sépare sous forme d'un liquide oléagineux, et qui, comme celui de cinchonine, cristallise au bout d'un certain temps.

Iodate de quinine. Quand on sature l'acide iodique

dissous, par la quinine, la liqueur étant concentrée et filtrée chaude ne tarde pas à cristalliser par le refroidissement, en aiguilles soyeuses.

Chlorate de quinine. Il se prépare de la même manière que le sel précédent. Ce composé se présente sous la forme de prismes très-déliés, qui se réunissent en aigrettes. Chauffé, il se fond en un liquide incolore qui se solidifie par le refroidissement avec l'aspect d'un vernis transparent; si l'on continue à le chauffer, il se décompose tout à coup, avec explosion.

Phosphate de quinine. Ce sel se distingue du phosphate de cinchonine, en ce qu'il cristallise très-facilement; il se présente en petites aiguilles blanches, un peu nacrées. Il est soluble dans l'alcool.

Arséniate de quinine. L'arséniate de quinine ressemble beaucoup, par son aspect, au phosphate de quinine, il est cependant moins nacré. Si on le compare à l'arséniate de cinchonine, qui ne cristallise pas, on trouve dans la comparaison de ces deux sels un moyen de distinguer la quinine de la cinchonine.

Acétate de quinine. La quinine, en s'unissant à l'acide acétique, se comporte tout autrement que la cinchonine; celle-ci forme un sel incristallisable tant qu'il est acide, tandis que l'acétate de quinine légèrement acide cristallise très-facilement. A un certain degré d'évaporation, la dissolution se prend en masse cristalline formée d'aiguilles longues, larges et nacrées. Par une évaporation plus lente, les aiguilles plates et feuilletées se groupent en étoiles, et forment des mamelons, qui présentent un aspect particulier. Ce sel est peu soluble à froid; lorsqu'il est coloré, on peut le blanchir en le lavant avec de l'eau froide; il gagne la partie inférieure du vase, et se précipite en filamens larges et soyeux, à reflets satinés. Il est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante. Sa dis-

solution saturée à chaud, se prend en masse par le refroidissement.

Oxalate de quinine. L'acide oxalique forme avec la quinine un sel neutre très-peu soluble à froid. Ce sel se dissout, cependant, en assez grande quantité dans l'eau bouillante, et sa solution saturée se prend par le refroidissement en une masse nacrée formée d'aiguilles. Il est soluble dans un excès d'acide oxalique, et forme un sel acide, qui cristallise aussi en aiguilles.

L'oxalate neutre de quinine est très-soluble dans l'alcool, et comme il s'y dissout en plus grande quantité à chaud qu'à froid, on peut l'obtenir cristallisé en aiguilles très-blanches. En versant de l'acide oxalique dans un sel soluble de quinine, il se fait un précipité blanc qui est de l'oxalate de quinine. On prépare avec plus de facilité ce sel par double décomposition, avec des liqueurs un peu concentrées.

Tartrate de quinine. Le tartrate de quinine diffère peu de l'oxalate de la même base; il paraît cependant un peu plus soluble.

Gallate de quinine. L'acide gallique forme des précipités dans tous les sels solubles de quinine, pourvu toutefois que les solutions ne soient pas trop étendues. Les gallates alcalins sont encore plus sensibles à la présence de la quinine. L'acide gallique s'unit directement à la quinine, et forme un sel neutre très-peu soluble à froid. Ce sel se dissout à chaud; par le refroidissement, les liqueurs deviennent lactescentes, et il se forme un dépôt toujours opaque. Le gallate de quinine est soluble dans l'alcool et dans un excès d'acide.

Tannate de quinine. Les infusions et teintures de noix de galle précipitent la quinine de ses dissolutions. Il paraît qu'elles agissent par le tannin qu'elles contiennent; car le tannin pur précipite lui-même les sels de quinine

en blanc. Le précipité peu soluble dans l'eau se dissout dans l'acide acétique.

ARICINE.

PELLETIER et CORIOL, *Journ. de pharm.*, t. 15, p. 575.
PELLETIER, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 51, p. 184.

3334. L'aricine a été découverte en 1829, par MM. Pelletier et Coriol, dans une écorce venue d'Arica et que par fraude, on mélange, au Pérou même, avec le quinquina qu'on expédie pour l'Europe. L'origine botanique de cette écorce, qui ressemble beaucoup pour l'aspect au quinquina jaune, n'est pas encore parfaitement connue.

Quand on soumet cette écorce aux opérations usitées pour extraire la quinine et la cinchonine des quinquinas, on obtient une matière blanche, cristallisable, qui, par les caractères physiques, ressemble à la cinchonine, mais qui en diffère beaucoup par l'ensemble de ses propriétés chimiques.

L'aricine est entièrement insoluble dans l'eau; aussi, paraît-elle d'abord sans saveur; cependant, au bout de quelque temps, elle laisse dans la bouche une sensation chaude et acerbe. Dissoute dans un acide, sa saveur se développe et devient très-amère. Quand on la chauffe, elle fond, comme la quinine, à une température inférieure à celle qui détermine sa décomposition, et ne se volatilise pas comme la cinchonine.

L'aricine possède les propriétés ordinaires des alcalis végétaux; elle se combine avec les acides et les sature.

Sa combinaison avec l'acide sulfurique n'est pas cristallisable dans l'eau. Lorsqu'on dissout ce sulfate dans l'eau bouillante, la solution, quand elle est neutre, se prend par le refroidissement, en une gelée blanche, tremblante, comme le ferait une solution d'ichthyocolle dans un lait d'amande. La masse gélatineuse, abandonnée à l'air sec, se réduit en une matière cornée qui, à l'aide de l'eau bouillante, peut reprendre l'état gélatineux.

Ce sulfate, dissous dans l'alcool bouillant, cristallise, au contraire, en aiguilles soyeuses qui ressemblent beaucoup, pour l'aspect, au sulfate de quinine.

Quand on ajoute à la dissolution gélatineuse du sulfate, quelques gouttes d'acide sulfurique, il se forme un autre sulfate qui cristallise en aiguilles aplaties.

L'action de l'acide nitrique sur l'aricine est caractéristique; en effet, si on se sert pour la dissoudre d'acide nitrique concentré, aussitôt elle prend une teinte verte très-intense; si l'acide est un peu affaibli, la couleur verte est plus claire, si l'acide est très-étendu, il dissout la matière, mais sans coloration.

En colorant l'aricine en vert, l'acide nitrique réagit sur elle et l'altère dans sa constitution; quand l'acide est assez étendu pour produire une dissolution incolore, on obtient une simple combinaison entre l'acide et l'alcali, un nitrate d'aricine.

L'aricine possède, d'après M. Pelletier, la composition suivante :

40 at. carbone	1530,4	70,9
24 at. hydrogène	150,0	6,9
2 at. azote	177,0	8,3
3 at. oxigène	300,0	13,9
	2157,4	100,0

3335. En rapprochant cette composition de celle de la cinchonine et de celle de la quinine, on est frappé d'un rapport fort remarquable qui existe entre ces trois matières, et l'on voit qu'on peut les représenter comme formées d'un radical commun, uni à 1, 2, 3 atomes d'oxigène. On aurait en effet, en corrigeant un peu l'hydrogène de la cinchonine :

$$(C^{40}\,H^{24}\,Az^{2}) + O = \text{cinchonine.}$$
$$(C^{40}\,H^{24}\,Az^{2}) + O^{2} = \text{quinine.}$$
$$(C^{40}\,H^{24}\,Az^{2}) + O^{3} = \text{aricine.}$$

STRYCHNINE.

Pelletier et Caventou, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 10, p. 142.
Pelletier et Caventou, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 8, p. 305.
Henry, *Journ. de pharm.*, t. 8; p. 401.
Coriol, *Journ. de pharm.*, t. 11, p. 492.
Robiquet, *Journ. de pharm.*, t. 11, p. 580.
Pelletier et Dumas, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 24, p. 176.
Henry fils, *Journ. de pharm.*, t. 16, p. 752.
Liebig, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 47, p. 171; et t. 49, p. 244.
Wittsock, *Traité de chimie* de M. Berzélius, t. 5, p. 142.

3336. La strychnine a été découverte en 1818, par MM. Pelletier et Caventou. Elle existe dans plusieurs espèces du genre strychnos, et particulièrement dans la noix vomique (*strychnos nux vomica*), dans la fève de Saint-Ignace (*strychnos ignatia*), et le bois de couleuvre (*strychnos colubrina*). Ils la trouvèrent aussi plus tard, dans une préparation vénéneuse, employée par les sauvages pour empoisonner leurs flèches et désignée sous le nom d'upastieuté. Dans ces différentes matières, elle se rencontre mélangée avec la brucine, autre base organique, dont on la sépare avec peine.

On a proposé plusieurs procédés pour l'extraction de la strychnine.

a. Le premier, dû à MM. Pelletier et Caventou, fut appliqué au traitement de la fève de Saint-Ignace. Il consiste à râper cette substance, à l'épuiser par l'éther sulfurique, puis à la traiter un grand nombre de fois par de l'alcool bouillant. L'évaporation de l'alcool laisse une matière d'un brun jaunâtre, très-amère, soluble dans l'eau et dans l'al-

cool. On traite celle-ci par une solution de potasse caustique; il se fait un précipité qui, lavé à l'eau froide, fournit une matière blanche, cristallisée, d'une excessive amertume; c'est la strychnine.

b. Pour extraire la strychnine de la noix vomique, on fait un extrait alcoolique qu'on dissout dans l'eau. On ajoute dans la liqueur du sous-acétate de plomb, jusqu'à cessation de précipité. La strychnine reste en dissolution, unie à de l'acide acétique. La liqueur contient, en outre, une matière colorante et ordinairement un excès de sous-acétate de plomb. On sépare le plomb par l'hydrogène sulfuré; on filtre et on fait bouillir la liqueur avec de la magnésie qui précipite la strychnine. On lave celle-ci avec de l'eau froide, on la redissout dans l'alcool, qui la sépare de la magnésie employée en excès. Par l'évaporation de l'alcool, on l'obtient dans un état de pureté parfait. C'est aussi par ce procédé qu'on retire la strychnine du bois de couleuvre.

c. M. Henry traite, à plusieurs reprises, par l'eau la noix vomique réduite en poudre. Il évapore ces décoctions en consistance de sirop épais, puis il ajoute, par portions, de la chaux pulvérisée, en ayant soin d'en mettre un léger excès. La chaux produit un sel insoluble avec l'acide igasurique qui paraît combiné avec la strychnine dans la noix vomique et précipite, en même temps, la strychnine et quelques autres substances. On prolonge le contact pendant plusieurs heures. On lave le dépôt et on le traite à chaud et à plusieurs reprises par l'alcool à 38°, qui dissout la strychnine et quelques matières colorantes.

On distille, au bain-marie, la dissolution alcoolique; on obtient pour résidu, de la strychnine qui se présente sous la forme de cristaux brillans et une petite quantité de liquide très-coloré, qui renferme aussi de la strychnine et qu'on traite à part. En dissolvant plusieurs fois les cristaux par l'alcool, et mieux, en les combinant avec l'acide ni-

trique, faisant cristalliser le nitrate, le dissolvant dans l'eau et le précipitant enfin par l'ammoniaque, on obtient de la strychnine très-pure.

1 kilogramme de noix vomique, donne par ce procédé, de 5 à 6 grammes de strychnine.

d. D'après M. Coriol, il faut traiter à plusieurs reprises la noix vomique grossièrement pulvérisée, par l'eau froide. Les liqueurs aqueuses sont évaporées avec précaution, jusqu'à consistance de sirop et traitées au moyen de l'alcool, qui produit un dépôt gommeux, qu'on lave sur une toile avec de l'alcool, puis qu'on soumet à la presse. On réunit avec soin toutes les liqueurs alcooliques, et on les évapore au bain-marie, à consistance d'extrait. Celui-ci, presque entièrement composé d'igasurate de strychnine, est dissous dans l'eau froide, qui sépare une certaine quantité de matière grasse. On ajoute de nouvelle eau, jusqu'à ce que la liqueur cesse de se troubler. Ensuite, on élève un peu la température du liquide clair et on y verse un lait de chaux, de manière à décomposer tout l'igasurate de strychnine, et à laisser un petit excès de matière calcaire. Le précipité égoutté, soumis à la presse et desséché, est ensuite traité par l'alcool bouillant, qui dissout la strychnine. On obtient enfin celle-ci par évaporation au bain-marie.

En cet état, elle retient encore un peu de matière colorante et de la brucine. Pour l'obtenir pure, on la fait macérer, pendant quelque temps, avec de l'alcool faible qui dissout la brucine et la matière colorante; enfin, pour l'avoir cristallisée on la redissout dans l'alcool bouillant et on abandonne la dissolution à une évaporation spontanée.

e. Ce procédé a l'inconvénient d'être d'une exécution très-lente; M. Henry fils indique la méthode suivante, comme réussissant le mieux, parmi toutes celles qu'on a proposées.

On prend la noix vomique, réduite en poudre assez fine,

soit au pilon, soit au moulin, après l'avoir ramollie à la vapeur et fait sécher. On la traite à la chaleur du bain-marie, par de l'alcool à 32° acidulé au moyen de l'acide sulfurique. On emploie pour 1 kilog. de noix vomique, 40 à 50 grammes d'acide et 4 à 5 litres d'alcool.

On fait deux traitemens au moyen de l'alcool, et les liqueurs qui en résultent sont réunies et mêlées à celles provenant de l'expression du marc.

On ajoute alors de la chaux vive réduite en poudre, et on en met un excès, de manière à saturer l'acide et à précipiter la matière colorante. On décante la liqueur alcoolique qui surnage et qui est légèrement ambrée; on lave le dépôt à l'alcool, on l'exprime et on filtre avec soin les liqueurs.

Celles-ci étant mélangées et distillées, laissent dans l'alambic une matière brune, verdâtre, poisseuse, alcaline, que l'on sature avec de l'eau très-faiblement acidulée par l'acide sulfurique, hydrochlorique ou acétique. On filtre la liqueur neutre, on la concentre, si elle est trop étendue, et on la précipite à froid par un léger excès d'ammoniaque.

Il se produit un précipité qu'on lave et qu'on fait digérer à chaud avec de l'alcool à 18° pour enlever la brucine.

La strychnine est ensuite dissoute par de l'alcool bouillant à 36° et traitée par un peu de noir animal. Par le refroidissement elle cristallise.

Quant à la dissolution alcoolique de brucine, on l'évapore au bain-marie, puis on sature le résidu par un acide très-étendu. En ajoutant de l'ammoniaque au sel de brucine, on précipite cet alcali, qu'on redissout dans l'alcool. On laisse évaporer celui-ci spontanément, pour avoir la brucine cristallisée.

f. Enfin, d'après Wittstock, 1 livre de noix vomique peut fournir, au moyen du procédé suivant, 40 grains de nitrate de strychnine, et 50 grains de nitrate de brucine.

On fait bouillir la noix vomique avec de l'alcool à 0,94, on décante la liqueur et on sèche la noix vomique dans un four; elle devient alors facile à réduire en poudre. On épuise cette poudre par l'alcool, on distille les liqueurs réunies qu'on traite, quand elles sont convenablement évaporées, par de l'acétate de plomb jusqu'à cessation de précipité. On sépare ainsi la matière colorante, la graisse et les acides végétaux. On jette le dépôt sur un filtre, on le lave bien et on évapore la liqueur filtrée, jusqu'à ce qu'il reste par livre de noix vomique, 6 à 8 onces de liquide; on y ajoute alors 2 gros de magnésie, et on laisse reposer le mélange pendant plusieurs jours, afin que la brucine ait le temps de se déposer. On recueille le précipité sur un linge, on l'exprime, on le dessèche et on l'épuise par l'alcool à 0,83. En distillant l'alcool, la strychnine se sépare sous forme d'une poudre blanche, cristalline, assez pure, tandis que la brucine reste dans l'eau mère.

En traitant la strychnine brute par l'acide nitrique étendu, jusqu'à saturation exacte et évaporant à une douce chaleur, le nitrate de strychnine se dépose en cristaux plumeux parfaitement blancs et purs. On les sépare du reste de la liqueur qui, plus tard, donne du nitrate de brucine cristallisé en prismes quadrangulaires volumineux et durs. A la fin, on obtient une masse gommeuse qu'il faut reprendre par la magnésie, l'alcool, etc. Quand on précipite la brucine, il en reste toujours dans la dissolution une assez grande quantité, qui ne se dépose qu'au bout de six à huit jours, en grains cristallins.

3337. La strychnine, obtenue par cristallisation dans une solution alcoolique étendue d'une petite quantité d'eau et abandonnée à elle-même, se présente sous forme de cristaux plus ou moins volumineux; ce sont des octaèdres ou des prismes à quatre pans, terminés par des pyramides à quatre faces surbaissées. Lorsqu'elle a cristallisé rapidement, elle est grenue.

Sa saveur est d'une amertume insupportable; son arrière-goût fait éprouver une sensation qu'on peut comparer à celle que produisent certains sels métalliques; elle est inodore. Son action sur l'économie animale est des plus énergiques; elle excite un tétanos intense et cause une mort presque instantanée quand on l'injecte dans les veines.

Exposée au contact de l'air, elle n'éprouve aucune altération. Elle est fusible, mais n'est pas volatile. La température à laquelle sa décomposition a lieu, est inférieure à celle à laquelle se détruisent la plupart des matières végétales. Chauffée à feu nu, elle se boursoufle, noircit, donne de l'huile empyreumatique, un peu d'eau ammoniacale, des gaz acide carbonique et hydrogène carboné. Il reste un charbon très-volumineux.

Quoique sa saveur soit très-intense, la strychnine est presque insoluble dans l'eau. Une partie exige, pour se dissoudre, 6667 parties de ce liquide à la température de 10° C., et 2500 parties à la température de l'eau bouillante. Cependant, une solution de strychnine faite à froid, et par conséquent n'en contenant pas 1/6000 de son poids, peut être étendue de cent fois son volume d'eau, et conserver encore une saveur très-marquée.

Cette base est anhydre. Elle renferme, d'après M. Liebig,

60 at. carbone	2293,11	77,20
32 at. hydrogène	199,67	6,72
2 at. azote	177,02	5,95
3 at. oxigène	300,00	10,13
	2969,80	100,00

Lorsqu'on chauffe un mélange de soufre et de strychnine, la strychnine se décompose, et il se dégage une grande quantité d'hydrogène sulfuré. Si l'on fait bouillir dans l'eau de la strychnine et de l'iode, la couleur de

celui-ci disparaît, et la strychnine se dissout en grande partie. Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans de la strychnine délayée avec de l'eau, elle se dissout parfaitement et donne par évaporation spontanée une cristallisation d'hydrochlorate parfaitement blanc. Les graisses ne la dissolvent pas d'une manière sensible. Elle se dissout au contraire avec facilité dans les huiles volatiles, et peut cristalliser par le refroidissement lorsque ces liquides en sont saturés à chaud. Elle est soluble dans l'alcool ordinaire, mais presque insoluble dans l'alcool pur. Les éthers ne la dissolvent pas sensiblement, quand ils sont bien dépouillés de tout acide libre.

On prépare, depuis quelques années, la strychnine en grand, au moyen de la noix vomique. Cette base est employée dans l'Inde, pour la destruction des bêtes fauves; elle sert à préparer des appâts empoisonnés. La strychnine exerce, en effet, une action des plus énergiques sur l'économie animale, même quand on l'introduit dans l'estomac, et détermine aux doses les plus faibles, un tétanos promptement mortel.

3338. *Sulfate de strychnine.* L'acide sulfurique donne naissance à un sel neutre, soluble dans moins de dix parties d'eau froide, plus soluble à chaud, cristallisable par le refroidissement, et, mieux encore, par évaporation spontanée. Ces cristaux, si le sel est bien neutre, se présentent sous forme de petits cubes transparens. Un excès d'acide détermine une cristallisation en aiguilles déliées.

Ce sulfate est d'une excessive amertume; il est décomposé par toutes les bases salifiables solubles, qui en précipitent la strychnine.

Exposé à l'air, il perd sa transparence. Chauffé au bain-marie, il devient légèrement opaque, mais ne perd pas sensiblement de son poids. A une chaleur plus élevée, il fond d'abord; mais bientôt il se prend en masse. Par cette

opération, il perd 3 pour 100 de son poids. Si l'on élève encore la température, il se décompose et se charbonne.

Si le sulfate de strychnine contient de l'eau de cristallisation, comme l'expérience précédente semble l'annoncer, du moins il la perd à 100°, car le sulfate séché à cette température, a donné à M. Liebig

1 at. strychnine	2969 80	85,6
1 at. acide sulfur.	501,16	14,4
	3470,96	100,0

Hydrochlorate de strychnine. L'hydrochlorate de strychnine est plus soluble que le sulfate; il cristallise en aiguilles ou prismes très-déliés, qui se groupent entre eux sous forme de mamelons. Exposés à l'air sec, ils deviennent légèrement opaques. En chauffant ce sel au point de décomposer sa base, il laisse dégager de l'acide hydrochlorique. Il renferme

1 at. strychnine	2969,80	86,7
1 at. acide hydrochl.	455,14	13,3
	3424,94	10,00

Phosphate de strychnine. Ce sel est soluble, parfaitement cristallisable. On ne peut l'obtenir neutre que par double décomposition; lorsqu'on fait bouillir de l'acide phosphorique étendu d'eau sur un excès de strychnine, la liqueur reste toujours acide; c'est même dans cet état qu'elle cristallise le plus facilement.

Nitrate de strychnine. On le prépare en ajoutant à de l'acide nitrique faible une quantité de strychnine plus que suffisante pour le saturer; on chauffe la liqueur, et on la filtre afin d'en séparer l'excès de base. La liqueur limpide et incolore, évaporée convenablement, cristallise en aiguilles nacrées.

Ce sel, plus soluble à chaud qu'à froid, est d'une excessive amertume.

Le nitrate de strychnine, exposé à une chaleur peu supérieure à celle de l'eau bouillante, jaunit et ne tarde pas à se décomposer. Si on augmente la chaleur, il se boursoufle, se charbonne, et fait entendre un bruit semblable à celui que produit le nitre qui fuse. Il n'y a cependant pas de lumière produite avec le sel neutre; mais avec le sel acide, il y a déflagration et lumière, quoiqu'il reste un charbon volumineux.

Le nitrate de strychnine est légèrement soluble dans l'alcool; il est insoluble dans l'éther.

La strychnine se colore souvent en rouge, par le contact de l'acide nitrique concentré. Les sels de strychnine partagent cette propriété, quand ils sont impurs. Celle qu'on obtient de la fève de Saint-gnace est presque toujours dans ce cas; elle doit cette propriété à une matière jaune, incristallisable, qui l'accompagne et dont on la débarrasse difficilement. La strychnine extraite de l'upastieuté, ne rougit point par l'acide nitrique. La présence de la brucine, qui est si souvent mêlée avec la strychnine, est aussi l'une des causes qui donnent à cette base, ainsi qu'à ses sels, la propriété de se colorer en rouge plus ou moins intense par l'acide nitrique concentré. En général, l'histoire de la strychnine, et surtout celle de ses combinaisons salines, demandent à être revues sous ce rapport. On a souvent indiqué des phénomènes de coloration qui n'appartiennent probablement pas à la strychnine.

Chlorate de strychnine. On l'obtient en saturant par la strychnine, l'acide chlorique étendu. La dissolution chauffée se colore et le sel cristallise en prismes minces et courts. Si la dissolution est concentrée, elle se prend en masse par le refroidissement.

Iodate de strychnine. On chauffe modérement une dissolution d'acide iodique avec la strychnine. La liqueur se colore en rouge de vin. Cette dissolution concentrée, placée dans un lieu sec après la filtration, donne, si la strychnine est pure, des cristaux sous forme de longues aiguilles transparentes, réunies en faisceaux colorés superficiellement en rose; on les décolore en les lavant sur un filtre avec un peu d'eau froide : ils sont très-solubles dans l'eau et se décomposent subitement par la chaleur.

On dit que l'acide carbonique forme avec cette base un sous-sel qu'on peut obtenir par double décomposition, sous forme d'un magma floconneux, soluble dans l'acide carbonique.

Les acides acétique, oxalique, tartrique et hydrocyanique forment, avec la strychnine, des sels neutres très-solubles et plus ou moins susceptibles de cristalliser régulièrement. Ces mêmes sels cristallisent plus facilement, quand ils sont avec excès d'acide. L'acétate neutre est très-soluble, et cristallise difficilement.

Les acétates, tartrates et oxalates alcalins ne déterminent pas de précipitation dans les sels de strychnine formés par les acides minéraux.

BRUCINE.

Pelletier et Caventou, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 12, p. 118.
Pelletier et Dumas, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 24, p. 176.
Coriol, *Journ. de pharm.*, t. 11, p. 495.
Liebig, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 47, p. 172.

3339. La brucine a été découverte en 1819, par MM. Peletier et Caventou, dans la fausse angusture qui est l'écorce

du strychnos nux vomica. Elle existe également dans la noix vomique elle-même et dans la fève de Saint-Ignace; elle accompagne ordinairement la strychnine dans ces différens corps et s'y trouve en proportions variables relativement à cette dernière. Parmi les produits examinés, la fausse angusture étant le plus riche en brucine, et ne contenant pas de strychnine, nous donnerons ici le procédé indiqué pour l'en extraire. En parlant de la préparation de la strychnine au moyen de la noix vomique et de la fève Saint-Ignace, nous avons déjà fait connaître comment on en retire la brucine. On obtient toujours, avec ces derniers produits et selon le procédé qu'on emploie, soit un mélange de strychnine et de brucine, soit un mélange de sels formés par ces deux bases. J'entrerai dans quelques détails de plus sur l'extraction de la brucine qu'ils contiennent.

Pour extraire la brucine de la fausse angusture, qu'on emploie de préférence, MM. Pelletier et Caventou font usage de la méthode suivante. Un kilog. d'écorce de fausse angusture réduite en poudre grossière, est d'abord soumis à l'action de l'éther sulfurique pour lui enlever la plus grande partie de la matière grasse qui s'y rencontre, puis à l'action de l'alcool concentré. Les diverses teintures alcooliques sont évaporées au bain-marie, pour chasser l'alcool. Le résidu, dissous dans l'eau distillée, est traité par le sous-acétate de plomb, qui précipite la matière colorante. On sépare l'excès de plomb, au moyen de l'hydrogène sulfuré.

La brucine est ensuite mise en liberté, au moyen de la magnésie, mais comme elle est un peu soluble dans l'eau, il faut évaporer la liqueur qui laisse une masse grenue, alcaline et très-colorée.

La purification de la brucine est fondée sur la propriété qu'elle possède de fournir avec l'acide oxalique un sel, sinon insoluble, au moins très-peu soluble à froid dans

l'alcool absolu. On sature donc le résidu précédent par l'acide oxalique, et on lave l'oxalate de brucine brut par l'alcool refroidi à zéro. Celui-ci dissout les matières colorantes et laisse un oxalate parfaitement blanc, que l'on décompose ensuite par la chaux ou la magnésie. La brucine est mise à nu. On la redissout dans l'alcool bouillant et on l'obtient cristallisée et pure par l'évaporation lente de l'alcool.

D'après M. Thénard, on peut extraire, avec économie, la brucine de l'écorce de fausse angusture, en traitant cette écorce par l'eau et en ajoutant immédiatement aux décoctions aqueuses de l'acide oxalique. On évapore la liqueur jusqu'à consistance d'extrait et on lave le résidu avec de l'alcool à zéro. Celui-ci dissout toute la matière, excepté l'oxalate de brucine. On fait ensuite chauffer ce sel avec de l'eau et de la chaux pour le décomposer; on redissout la brucine dans l'alcool, et on l'obtient sous forme de cristaux par évaporation lente.

On peut substituer à ces procédés l'un de ceux qu'on a proposés pour l'extraction de la strychnine, en tenant toujours compte de la solubilité de la brucine. Il faut par conséquent chercher la brucine dans les liqueurs aqueuses ou alcooliques qui ont servi à laver le précipité formé par la chaux ou la magnésie, dans le traitement de la noix vomique, par exemple, si on veut l'extraire de cette matière qui en contient plus que de strychnine.

Pour purifier la brucine restée dans les eaux du lavage alcoolique de la strychnine, on les ramène, d'après M. Coriol, à consistance de sirop et on y ajoute à froid de l'acide sulfurique étendu d'eau, de manière à dépasser de très-peu le point de saturation ; au bout de deux ou trois jours, la matière est prise en masse saline; souvent une liqueur très-colorée et très-visqueuse la surnage; les cristaux sont alors fortement exprimés dans un linge et lavés avec un

peu d'eau froide; en les redissolvant dans l'eau bouillante, les passant au charbon animal, on obtient le sulfate de brucine très-blanc. On peut alors en séparer la brucine par l'ammoniaque.

3340. La brucine cristallisée régulièrement, se présente sous la forme de prismes à quatre pans obliques, ayant quelquefois plusieurs lignes de longueur. Par une cristallisation rapide, telle que celle qu'on obtient par le refroidissement d'une solution aqueuse saturée à la température de l'eau bouillante, on obtient des masses feuilletées, d'un blanc nacré ayant l'aspect de l'acide borique. La cristallisation en champignons est plus particulièrement produite par les solutions alcooliques. Les masses cristallines obtenues par cristallisation rapide, sont très-légères et très-volumineuses. Elles retiennent beaucoup d'eau interposée, qu'on peut faire sortir par compression; alors, ces masses diminuent beaucoup de volume.

La brucine exige environ 500 parties d'eau bouillante, et 850 parties d'eau froide, pour se dissoudre; cette solubilité peu forte est cependant bien supérieure à celle de la strychnine. La présence de la matière colorante qui accompagne la brucine impure, augmente beaucoup sa solubilité; de là vient la difficulté de la purifier par lavage.

La brucine à une saveur très-amère; mais cette amertume est moins franche que celle de la strychnine; elle est plus acerbe, plus âcre, et elle persiste long-temps. La brucine, à la dose de quelques grains, est vénéneuse et agit sur l'économie animale à la manière de la strychnine, mais avec beaucoup moins d'énergie.

Exposée à l'air, elle ne s'altère pas. Chauffée, elle fond sans se décomposer, et par le refroidissement, elle se prend en masse qui a l'apparence de la cire. Son point de fusion est un peu supérieur à celui de l'eau bouillante. Elle abandonne alors près de 17 pour 100 de son poids d'eau, et constitue dans cet état la brucine anhydre. Réduite en

poudre et mêlée avec de l'eau, elle reprend son eau, au bout de quelques jours.

La brucine anhydre, d'après l'analyse de M. Liebig, est composée de

64 at. carbone	2446,00	70,96
36 at. hydrogène	224,63	6,50
2 at. azote	177,03	5,14
6 at. oxigène	600,00	17,40
	3447,66	100,00

La brucine cristallisée, constitue un hydrate parfaitement défini, qui contient

1 at. brucine	3447,66	83,7
12 at. eau	675,00	16,4
	4122,66	100,0

La brucine est très-soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther sulfurique et les huiles grasses, et peu soluble dans les huiles essentielles.

Un des caractères distinctifs de ce corps, consiste en ce qu'il prend immédiatement une couleur rouge très-belle au contact de l'acide nitrique. Cette couleur se change en beau violet quand on y ajoute du protochlorure d'étain. Cette dernière propriété sert à distinguer la brucine de la morphine. Quand on mêle une solution alcoolique de brucine avec une goutte de brôme, elle devient violette. Aucune autre base organique ne possède cette propriété.

3341. Les sels de brucine cristallisent pour la plupart leur saveur est amère; il sont décomposés non seulement par les alcalis, mais aussi par la morphine et la strychnine, qui en précipitent la brucine.

Sulfate de brucine. Le sulfate neutre de brucine cris-

tallise en aiguilles longues et déliées, il se rapproche pour la forme, du sulfate de morphine. Le sulfate de brucine est très-soluble dans l'eau, et un peu dans l'alcool. Sa saveur est très-amère. Il est décomposé par les alcalis. Il est également décomposé par la morphine et la strychnine, qui s'y dissolvent facilement en s'emparant de son acide.

Ce sel renferme

1 at. brucine	3447,66	78,3
1 at. acide sulfurique	501,16	11,5
8 at. eau	450,00	10,2
	4398,82	100,0

Il perd, d'après M. Liebig, quatre atomes d'eau par l'efflorescence et contient alors :

1 at. brucine	3447,66	82,6
1 at. acide sulfurique	501,16	12,1
4 at. eau	225,00	5,3
	4173,82	10,00

Hydrochlorate de brucine. Ce sel est neutre et s'obtient très-facilement cristallisé en prismes à quatre pans, tronqués par une face peu inclinée. Il forme des aiguilles moins déliées que celles de l'hydrochlorate de strychnine. Il est inaltérable à l'air, très-soluble dans l'eau; chauffé au point où la matière végétale commence à s'altérer, il se décompose, et laisse dégager son acide.

Il est formé de

1 at. brucine	3447,66	88,3
1 at. acide	455,14	11,7
	3902,80	10,00

Phosphate de brucine. L'acide phosphorique s'unit à la brucine, et forme un sel neutre à l'état de disso-

lution; mais ce sel ne peut cristalliser qu'avec excès d'acide. Dans ce dernier état, il forme des cristaux d'un très-grand volume. Ce sont des tables rectangulaires dont les bords portent un biseau. Il est très-soluble dans l'eau. Exposé à l'air sec, il s'effleurit légèrement. Il est peu soluble à froid dans l'alcool absolu.

Nitrate de brucine. Ce sel ne peut s'obtenir qu'au moyen de l'acide nitrique faible. L'acide concentré réagit sur les élémens de la brucine, et se colore en beau rouge comme on l'a déjà vu. Le sous-nitrate ne cristallise pas, mais se prend par l'évaporation en une masse ressemblant à de la gomme. Le nitrate neutre cristallise, au contraire, très-bien et donne des prismes à quatre pans, terminés par des sommets dièdres. Ce sel exposé à la chaleur, rougit, noircit et s'enflamme.

Iodate de brucine. La brucine s'unit à l'acide iodique, mais on n'obtient pas de cristaux distincts. La liqueur se colore en rouge. L'acide nitrique colore en rouge vif l'iodate de brucine.

Chlorate de brucine. L'acide chlorique étendu, chauffé avec la brucine se colore en rouge. La liqueur cristallise par le refroidissement en rhomboïdes transparens d'une parfaite régularité; ces cristaux sont un peu rougeâtres: on obtient les incolores par une seconde cristallisation.

Le chlorate de brucine se décompose subitement par la chaleur.

L'acétate de brucine est extrêmement soluble, et n'a pu être obtenu cristallisé.

L'oxalate de brucine cristallise, au contraire, en longues aiguilles, surtout lorsqu'il est avec excès d'acide; il es très-peu soluble dans l'alcool absolu.

MORPHINE.

DEROSNE, *Ann. de chim.*, t. 45, p. 257.

Sertuerner, *Journ. de pharm., de Trommsdorff*, 1805.
Seguin, *Ann. de chim.*, t. 92, p. 225.
Sertuerner, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 5, p. 21.
Robiquet, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 5, p. 275.
Thomson, *Ann. of philosophy*, juin 1822.
Pelletier et Caventou, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 12, p. 122.
Tilloy, *Journ. de pharm.*, t. 13, p. 31.
Henri fils et Plisson, *Journ. de pharm.*, t. 14, p. 241.
Wittstock, *Berzélius. Traité de chim.*, t. 5, p. 128.
Pelletier et Dumas, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 24, p. 163.
Liebig, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 47, p. 164.
Robiquet, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 51, p. 232.

3342. Les premières notions sur l'existence de la morphine sont dues à M. Derosne, qui, après avoir extrait et purifié ce corps, lui reconnut un caractère alcalin persistant. Il n'y vit pourtant pas une nouvelle base, et pensa que son alcalinité venait de la base minérale employée à sa préparation. La découverte de la morphine comme corps distinct et jouant le rôle de base, a été faite en 1803, simultanément, en France, par M. Séguin, et en Allemagne, par M. Sertuerner. Les chimistes n'y firent pas grande attention, jusqu'en 1816, époque à laquelle M. Sertuerner publia un second travail sur cette matière. Il en avait fait une étude complète; il avait remarqué qu'elle jouissait des propriétés alcalines, qu'elle pouvait par conséquent s'unir aux acides, les saturer et donner de véritables sels, à la manière des bases minérales. Il lui assigna alors le nom de morphium qui fut changé plus tard en celui de morphine. Cette matière, dont il constata l'action sur lui-même, reproduisait d'après lui, à un très-haut degré, toutes les vertus de l'opium; propriété qui ne s'est pas tout-à-fait confirmée.

La morphine est la première substance végétale dans laquelle on ait établi les propriétés des alcalis, et cette remarque fait époque dans l'histoire de la chimie organique. Elle a servi de guide dans la recherche des principes actifs auxquels on attribuait l'efficacité d'un grand nombre de végétaux.

La morphine s'extrait toujours de l'opium, qui provient lui-même de l'évaporation spontanée du suc laiteux qui découle par incision des jeunes capsules du pavot (*papaver somniferum*). L'opium, qui nous vient en grande quantité de l'Orient, et dont la médecine fait un si grand usage, contient d'ailleurs plusieurs autres matières, les unes douées de propriétés alcalines, les autres douées de propriétés acides, et qui toutes sont dignes de l'attention des chimistes.

On a remarqué, dans ces derniers temps, que les capsules des pavots indigènes contenaient aussi de la morphine, et M. Tilloy a proposé un procédé pour l'en extraire avec économie. L'expérience n'a point prononcé sur l'avantage qui pourrait résulter de cette extraction. Mais il est certain que la culture du pavot, pour opium, peut réussir non-seulement dans le Midi de l'Europe, mais dans toutes les parties de la France.

3343. Je dois entrer dans quelques détails sur la préparation de la morphine et donner quelques uns des procédés employés à cet effet.

a. Le procédé, au moyen duquel M. Sertuerner s'est procuré la morphine, consiste à faire digérer dans l'eau chaude, à plusieurs reprises, une certaine quantité d'opium desséché, à évaporer les liqueurs, à redissoudre le résidu dans l'eau, et à verser dans la dissolution aqueuse de l'extrait, un excès d'ammoniaque. Il se précipite une substance cristallisée, grenue, d'un blanc sale, qu'on lave à plusieurs reprises, au moyen de l'eau froide. On dissout ces cristaux par l'acide sulfurique faible, puis on précipite

la liqueur par l'ammoniaque. Enfin, on lave le précipité d'abord par l'ammoniaque, puis au moyen de l'alcool. On dissout ainsi la matière colorante et une certaine quantité de morphine. Il reste après ces traitemens de la morphine, qu'on purifie, en la faisant dissoudre et cristalliser plusieurs fois dans l'alcool.

Par ce procédé, la morphine obtenue contient de la méconine, qui l'accompagne toujours dans l'opium : on verra plus tard comment on peut la séparer de cette matière. Elle renferme en outre beaucoup de narcotine.

b. M. Robiquet, auquel on doit des recherches, d'un haut intérêt, sur les diverses matières que renferme l'opium, a proposé le procédé suivant.

On fait bouillir une dissolution concentrée d'opium avec une petite quantité de magnésie ordinaire; 10 grains par livre d'opium suffisent. On soutient l'ébullition pendant un quart d'heure; il se forme un dépôt grisâtre assez considérable, formé de magnésie libre, de sous-méconate de magnésie, de morphine, de narcotine et de matière colorante. On filtre, on lave le précipité à l'eau froide, et on le traite par l'alcool faible, qu'on laisse macérer sans le porter à l'ébullition; on enlève ainsi très-peu de morphine et beaucoup de matière colorante. On filtre de nouveau, et on lave le dépôt avec un peu d'alcool froid. On le chauffe enfin avec de l'alcool jusqu'à l'ébullition très-soutenue; on filtre la liqueur encore bouillante, et par le refroidissement, la morphine se dépose bien cristallisée et presque incolore. On réitère trois à quatre fois la même opération, et la morphine que l'on obtient à chaque filtration est de plus en plus incolore.

c. MM. Henry fils et Plisson ont indiqué un procédé qui permet de préparer la morphine pure, sans faire usage de l'alcool. Il est fondé sur la séparation facile de la morphine unie à la narcotine au moyen de l'acide hydrochlorique très-étendu. On prend 500 gr. d'opium; on le di-

vise en petites lanières et on le met infuser à 3 reprises diverses, chaque fois avec un demi-litre d'eau à 30 ou 40° aiguisée de 20 gr. d'acide hydrochlorique. Lorsque le marc a été exprimé, et les liqueurs réunies et filtrées, on y ajoute de l'ammoniaque ou de la soude caustique en très-léger excès. On obtient un dépôt jaunâtre contenant une matière résineuse, de la morphine et de la narcotine, colorées par une matière extractive brune.

On traite, à plusieurs reprises, ce dépôt par de l'eau très-faiblement acidulée par l'acide hydrochlorique; on filtre et on fait évaporer la liqueur légèrement acide qui contient un peu de résine colorée et une grande quantité d'hydrochlorate de morphine. On obtient des cristaux bruns que l'on purifie au moyen du charbon animal et à l'aide de plusieurs cristallisations dans l'eau. Le dépôt qui n'a pas été dissous par l'acide hydrochlorique renferme la narcotine.

L'hydrochlorate de morphine étant purifié, on le dissout dans une très-petite quantité d'eau acidulée, et on le décompose par un léger excès d'ammoniaque. La morphine qui se précipite est lavée et séchée à l'étuve. 400 gr. d'opium fournissent par ce procédé 26 à 27 gr. de morphine pure.

d. M. Girardin conseille d'épuiser l'opium à l'aide de l'eau pure. Après avoir concentré convenablement les liqueurs, il les précipite par l'ammoniaque en léger excès. Le précipité est traité par l'acide sulfurique étendu, jusqu'à parfaite dissolution. On filtre, on décompose par l'ammoniaque et on sèche le dépôt qu'on traite par l'éther sulfurique. L'éther ne dissout que la narcotine. Le résidu consiste en morphine entièrement pure.

e. D'après M. Wittstock, on emploie avec su cès le procédé suivant, qui est fondé sur la propriété que possède la narcotine d'être précipitée par une dissolution de sel marin;

On fait digérer pendant 6 heures une partie d'opium en poudre avec 8 parties d'eau, à laquelle on a ajouté 2 parties d'acide hydrochlorique concentré. Après le refroidissement du mélange, on décante la dissolution brun foncé; on répète encore deux fois la même opération. On réunit les liquides et on y dissout quatre parties de sel marin. La liqueur devenue laiteuse s'éclaircit au bout de quelques heures et il se forme un dépôt brun caséiforme. On ajoute à la liqueur décantée un excès d'ammoniaque, on la chauffe un peu et on la laisse reposer pendant vingt-quatre heures. On jette ensuite le précipité sur un filtre, on le lave avec une petite quantité d'eau et on le sèche. Son poids s'élève ordinairement au quart de celui de l'opium. On l'épuise complétement par l'alcool à 0,82, qui laisse, sans le dissoudre, un tiers du précipité, composé de méconates, de malates, de phosphates et de matière colorante. On distille l'alcool; il reste une quantité de morphine cristallisée et peu colorée, qui équivaut à la huitième ou la neuvième partie de la quantité d'opium employée.

Elle peut retenir une petite quantité denarcotine, surtout si, au commencement de l'opération, l'extrait d'opium n'a pas été complétement saturé de sel marin. On dissout donc la morphine dans l'acide hydrochlorique étendu, on filtre la dissolution et on l'évapore jusqu'au degré nécessaire pour qu'elle puisse cristalliser. On obtient une masse saline, plumeuse, qu'on comprime fortement entre des doubles de papier gris. La narcotine, dont la combinaison avec l'acide hydrochlorique cristallise difficilement, s'écoule avec l'eau mère. En faisant cristalliser une seconde fois l'hydrochlorate de morphine, on obtient un sel d'un blanc argentin, d'où on extrait la morphine pure, en le décomposant par l'ammoniaque.

f. M. Hottot conseille de fractionner en deux la quantité d'ammoniaque nécessaire pour précipiter la morphine.

On commence par épuiser l'opium par des lavages réitérés à l'eau froide, puis on réduit ces eaux environ des trois quarts, par une évaporation ménagée. On ajoute une première dose d'ammoniaque pour saturer seulement l'excès d'acide de l'opium ; il se forme un dépôt floconneux qui ne contient pas sensiblement de morphine et qu'on sépare par filtration. On fait chauffer la solution filtrée, puis on en complète la précipitation par une nouvelle addition d'ammoniaque dont on met un léger excès. La liqueur en se refroidissant, dépose une cristallisation grenue, composée de morphine et d'un peu de matière colorante. On traite ce dépôt par le procédé ordinaire, pour débarrasser la morphine de la matière colorante et de la narcotine.

g. M. Blondeau a proposé un procédé qui consiste à soumettre l'opium à une sorte de fermentation alcoolique, en le délayant dans de l'eau miellée à laquelle on ajoute ensuite un peu de levure ; on place le mélange dans une étuve convenablement chauffée. Lorsque la fermentation est achevée, on filtre la liqueur, on la précipite par l'ammoniaque et on reprend le dépôt par de l'acide hydrochlorique affaibli. On filtre de nouveau, on évapore et on fait cristalliser l'hydrochlorate de morphine. On le recueille sur une toile serrée et on le soumet à la presse pour enlever les eaux mères. On délaie le sel dans une très-petite quantité d'eau froide, et on le soumet à la presse une seconde fois. Quand il est blanc on le dissout de nouveau dans l'eau, et au moyen de l'ammoniaque, on en précipite la morphine.

h. Enfin, M. Tilloy, pharmacien de Dijon, a donné un procédé au moyen duquel on peut extraire, avec économie, la morphine contenue dans les capsules des pavots indigènes. On fait un extrait aqueux de ces capsules, puis on traite cet extrait par de l'alcool qui n'en dissout qu'une partie. On filtre et l'on distille. On évapore le ré-

sidu dans l'alambic jusqu'à consistance de mélasse et on le reprend par de nouvel alcool. On distille de nouveau pour retirer l'alcool, et le résidu desséché est repris par l'eau. On filtre pour séparer la matière résineuse que l'eau précipite. Le liquide obtenu contient beaucoup d'acide acétique libre; on le sature par du carbonate de magnésie et quand il n'y a plus d'effervescence on ajoute de la magnésie caustique; il se dégage de l'ammoniaque et la morphine se précipite. Au bout de vingt-quatre heures, on filtre, on lave le précipité et on le traite par l'alcool à la manière ordinaire.

i. M. Robertson a mis le premier en pratique un procédé préférable à tous ceux qui précèdent, et auquel MM. Grégory et Robiquet ont fait subir quelques légères modifications.

On fait macérer l'opium dans l'eau dont la température ne doit pas dépasser 38° C. On réitère les macérations, jusqu'à parfait épuisement, et on évapore les liqueurs réunies dans une bassine de fer étamé, en ayant soin d'y ajouter un peu de marbre en poudre, pour saturer les acides libres. Lorsqu'elles ont atteint une consistance syrupeuse, on y ajoute du chlorure de calcium, exempt de chlorure de fer, afin d'éviter la coloration que l'acide méconique ne manquerait pas d'occasioner. Le chlorure de calcium étant ajouté en excès, on verse le liquide dans un vase évasé et on l'étend d'eau. Il se précipite des flocons résineux, du méconate de chaux et de la matière colorante. Celle-ci ne se sépare bien qu'autant qu'on a concentré convenablement la liqueur et qu'on n'ajoute pas trop d'eau.

Quand les flocons sont déposés, on évapore le liquide clair au bain de sable. Il s'y forme un nouveau dépôt, ce qui oblige à le décanter avant de le faire cristalliser.

Par le refroidissement, les liqueurs, qu'il faut remuer

sans cesse, se prennent en une masse, qu'on exprime fortement pour en séparer une eau-mère noire.

On dissout ces cristaux, qui sont formés d'hydrochlorate de morphine et d'hydrochlorate de codéine, dans l'eau froide, et on filtre la liqueur. On y ajoute un peu de chlorure de calcium et on recommence le traitement déjà indiqué. Les liqueurs étant de nouveau concentrées au point convenable pour la cristallisation, on y ajoute un peu d'acide hydrochlorique, qui facilite la cristallisation et qui rend la matière colorante plus soluble.

La nouvelle cristallisation obtenue, on dissout les cristaux dans l'eau froide, on sature à froid le liquide par la craie et on y ajoute du charbon animal. On verse ensuite de l'eau chaude dans la liqueur et on la maintient pendant vingt-quatre heures à 90° C. environ, puis on filtre et on concentre. En ajoutant quelque peu d'acide hydrochlorique à la liqueur concentrée, elle se décolore entièrement et cristallise rapidement. Les cristaux égouttés sont blancs et neutres.

On les exprime par masses de deux cents grammes, dans un linge de coton, et on porte les gâteaux à l'étuve, qui doit être chauffée vers 40° au plus. Quand les gâteaux sont secs, on enlève le linge et on gratte la surface des pains, qui est un peu colorée.

On obtient ainsi un mélange d'hydrochlorate de morphine et d'hydrochlorate de codéine, qui est employé en médecine par les Anglais.

Ces corps se forment évidemment par double décomposition, la chaux s'unissant aux acides de l'opium, tandis que l'acide hydrochlorique se combine aux bases qu'il renferme.

Les eaux-mères noires des deux premières cristallisations paraissent exemptes de morphine. Mais dans les cristallisations suivantes, elles en retiennent et doivent être mises à profit dans un nouveau traitement.

3345. Pour purifier la morphine obtenue par l'un des procédés qui précèdent, quand on n'a pas tenu compte de la narcotine qu'elle entraîne toujours dans sa précipitation par les alcalis, on peut employer l'un des moyens suivans :

On dissout le mélange dans l'acide hydrochlorique étendu, on évapore la dissolution qu'on fait cristalliser, et on exprime fortement les cristaux qui consistent uniquement en hydrochlorate de morphine. L'eau mère incristallisable renferme la narcotine. Ou bien on sature de sel marin la dissolution dans l'acide hydrochlorique : la liqueur devient laiteuse et la narcotine se sépare au bout de quelques jours en agglomérations cristallines. On précipite ensuite la morphine par l'ammoniaque. On peut encore verser de la lessive faible de potasse caustique dans l'hydrochlorate de morphine étendu. La morphine se dissout à l'instant même dans un léger excès de potasse, tandis que la narcotine se sépare sous la forme d'un précipité caséiforme. Il convient de filtrer immédiatement la liqueur pour séparer ce précipité.

L'éther sulfurique est employé aussi, avec succès, pour la séparation de ces deux bases, car il dissout bien la narcotine et presque pas la morphine.

3346. La morphine pure, telle qu'on l'obtient de sa dissolution alcoolique, se présente sous la forme de petits cristaux brillans et incolores. Précipitée par l'ammoniaque, elle se présente sous la forme de flocons caséiformes qui, en se rassemblant, deviennent cristallins.

Ces cristaux constituent un hydrate de morphine. Par l'action d'une douce chaleur, ils perdent leur transparence et leur eau de cristallisation. A une chaleur plus forte, la morphine fond sans se décomposer et forme un liquide jaunâtre, qui ressemble au soufre en fusion : elle redevient blanche et cristalline par le refroidissement. Chauffée à l'air libre, elle brûle comme une résine et laisse un résidu de charbon boursouflé.

La morphine, quoique insoluble dans l'eau froide, possède une saveur amère très-marquée; l'eau bouillante en dissout un peu plus d'un centième de son poids : la portion qui se dissout cristallise par le refroidissement de la liqueur. La dissolution possède des propriétés alcalines sensibles aux papiers réactifs. La morphine se dissout dans 40 parties d'alcool anhydre froid et dans 30 parties d'alcool bouillant. Elle est presque insoluble dans l'éther, et c'est sur cette propriété qu'on se fonde, pour en séparer la narcotine que ce liquide dissout au contraire aisément. Il paraît, d'après M. Wittstock, qu'elle se dissout dans la potasse et la soude, ce qui explique pourquoi il convient d'éviter l'emploi de ces alcalis dans sa préparation. L'ammoniaque caustique la dissout aussi en petite quantité : il ne faut donc pas employer un trop grand excès de cet alcali pour la précipiter.

La morphine anhydre est composée de :

68 at. carbone	2598.85	72,20
36 at. hydrogène	224,63	6,24
2 at. azote	177,03	4,92
6 at. oxigène	600,00	16,66
	3600,32	100,00

La morphine cristallisée contient en outre quatre atomes d'eau de cristallisation, c'est-à-dire :

1 at. morphine	3600,32	94,2
4 at. eau	225,00	5,8
	3825,32	100,0

L'action de la morphine et celle de l'acétate de morphine sur l'économie animale, ont été examinées par divers observateurs, mais avec des résultats un peu différens. Il paraît certain que les expériences tentées sur des chiens ne peuvent pas fournir des résultats applicables à l'homme, ces animaux résistant à des doses de ce poison auxquelles l'homme succomberait infailliblement.

En comparant les expériences faites avec l'opium et celles qui ont été tentées avec la morphine ou les sels de morphine, il demeure évident que cette base ne représente pas à elle seule toutes les propriétés de l'opium.

On indique plusieurs moyens pour reconnaître la morphine libre ou à l'état de sel; l'acide nitrique donne avec ces corps une couleur rouge orangé qui passe ensuite au jaune; mais ce phénomène est également produit par la brucine et ses sels, de sorte qu'on ne peut se fier à ce caractère.

L'acide iodique est, d'après M. Sérullas, un excellent réactif pour reconnaître la morphine, soit seule, soit à l'état de sel ou de mélange avec les autres alcalis végétaux. Si l'on met en contact à la température ordinaire de l'acide iodique dissous avec un seul grain de morphine ou d'acétate de morphine, la liqueur se colore en rouge brun, et exhale l'odeur particulière de l'iode. Une très-petite quantité de morphine, un centième de grain par exemple, suffit pour produire un effet sensible; mais il faut alors employer l'amidon pour déceler la présence de l'iode qui est mis en liberté. Le laudanum et les préparations d'opium produisent le même effet (1).

Quand on mêle la morphine ou l'un de ses sels neutres avec une dissolution de perchlorure de fer neutre on obtient une couleur bleue, observée par M. Robinet; elle disparaît quand on ajoute un excès d'acide. Cette couleur est due, d'après M. Pelletier, à un composé qui résulte de l'oxidation d'une partie de la morphine

(1) M. Sérullas a étudié les produits de cette décomposition. Le mélange d'acide iodique et de morphine étendu d'eau, perd peu à peu son iode à l'air. Il reste un dépôt jaune, et la liqueur évaporée fournit un résidu grenu et cristallin de la même couleur. Cette matière colore l'eau en rose, quoiqu'elle soit peu soluble. Elle fuse sur les charbons, et détone dans un tube chauffé, avec production de vapeurs d'iode et dépôt de charbon. Sa dissolution donne de l'iode par l'addition de l'acide sulfureux; la potasse reproduit la couleur rose. L'acide sulfurique concentré, versé sur la matière solide, met de l'iode à nu. Il est probable que ce produit jaune renferme plusieurs substances; mais il doit contenir de la morphine oxigénée ou déshydrogénée, qu'il serait fort curieux d'en extraire.

et à la combinaison du nouveau produit avec le protoxide de fer formé. Ce composé ne prend la teinte bleue que sous l'influence de l'eau en quantité convenable. Un excès d'eau fait passer la nuance au rose.

3346. Les sels de morphine s'obtiennent en traitant la morphine par des acides étendus; ils sont sans couleur et cristallisent presque tous. Leur saveur est amère et désagréable; ils donnent des précipités de morphine par les carbonates alcalins et par l'ammoniaque. Il ne faut pas employer un excès de cette base quand les dissolutions sont très-étendues, sans quoi la morphine est dissoute et ne reparaît qu'en chassant l'ammoniaque de la liqueur, à l'aide de l'ébullition. Le tannin et l'infusion de noix de galle les précipitent tous en blanc. Le précipité est dissous par l'acide acétique.

Sulfate de morphine. Le sulfate de morphine cristallise en aiguilles : il est soluble dans environ deux parties d'eau. D'après M. Liebig, il contient :

1 at. morphine	3600,32	75,38
1 at. acide sulfurique	501,16	10,49
4 at. d'eau combinée	224,95	4,71
8 at. d'eau de cristallisation	449,91	9,42
	4776,34	100,00

Il perd à 120° ces huit atomes d'eau de cristallisation, mais il conserve l'eau combinée.

On obtient un bisulfate de morphine, en ajoutant une quantité convenable d'acide au sel neutre et en enlevant l'excès d'acide par l'éther, qui ne dissout pas le bisulfate.

Nitrate de morphine. Pour l'obtenir, il faut traiter la morphine par l'acide nitrique très-étendu : il cristallise par l'évaporation en groupes étoilés; il se dissout dans une fois et demie son poids d'eau.

Acétate de morphine. Ce sel cristallise difficilement. Il donne des aiguilles, qui se réunissent en faisceaux, par l'évaporation spontanée. Pendant l'évaporation, il perd une partie de son acide. Il paraît qu'il peut le perdre spontanément, même quand il est cristallisé. Son action sur l'économie animale doit par conséquent varier, selon son état d'altération, à cause de la grande différence de solubilité qui existe, entre l'acétate qui se dissout facilement dans l'eau, et la morphine qui est à peu près insoluble dans ce

liquide. Néanmoins ce sel est employé en médecine de préférence à tout autre.

Hydrochlorate de morphine. Il cristallise en aiguilles ou en cristaux plumeux. Il exige 16 à 20 fois son poids d'eau pour se dissoudre, et quand on évapore celle-ci, toute la masse se fige par le refroidissement. On le prépare en saturant l'acide hydrochlorique liquide par la morphine.

On l'obtient encore, en dirigeant un courant d'acide hydrochlorique sec, sur de la morphine desséchée. Ainsi préparé, il renferme :

1 at. morphine	3600,32	88,7
1 at. acide hydrochl.	455,14	11,3
	4055,46	100,0

Chlorate de morphine. Ce sel se prépare en saturant la morphine par l'acide chlorique. Il cristallise en longs prismes très-déliés; la chaleur le décompose subitement, en laissant un résidu qui se boursoufle et se charbonne. L'acide nitrique le colore en jaune et non en rouge, comme cela a lieu pour les autres sels de morphine.

Le phosphate acide de morphine cristallise en cubes; le méconate n'a pas été obtenu cristallisé. Ce dernier sel mériterait cependant une étude attentive, puisqu'il paraît que la morphine existe sous cette forme dans l'opium.

Les autres sels n'ont pas été étudiés, et en général les connaissances qu'on possède sur la morphine et ses combinaisons sont loin d'être complètes.

M. Pelletier a annoncé qu'il existe dans l'opium une matière qu'il nomme *paramorphine.* Nous savons qu'il persiste à considérer cette nouvelle matière comme distincte, et qu'il se propose de la faire connaître bientôt.

CODÉINE.

Robiquet, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 51, p. 259.

3347. La codéine a été découverte en 1832, par M. Robiquet, à l'occasion de l'examen auquel cet habile chimiste soumit le nouveau procédé proposé par M. Robertson, pour l'extraction de la morphine. Ce procédé consiste à faire macérer, comme d'habitude, l'opium dans l'eau, à rapprocher la dissolution en consistance convenable et à la décomposer au moyen du chlorure de calcium : il se

forme du méconate de chaux qui se précipite et des hydrochlorates de morphine et de codéine, qui restent en dissolution.

On rapproche les liqueurs, pour faire cristalliser ces sels et l'on réitère les cristallisations pour les obtenir parfaitement blancs. On décompose ensuite l'hydrochlorate de morphine par l'ammoniaque, pour isoler la morphine. M. Robiquet extrait la codéine des eaux mères, qui restent après la précipitation de la morphine.

Pour la séparer, on concentre ces eaux et l'on obtient une masse cristalline qu'on soumet à la presse et qu'on traite par l'eau bouillante. Une partie seulement se dissout et se dépose par le refroidissement, en petites houppes soyeuses et mamelonnées, parfaitement blanches.

On traite ces cristaux par une solution de potasse caustique. Il se dépose un hydrate de codéine pulvérulent qu'on lave avec une petite quantité d'eau froide, puis qu'on fait sécher et qu'on traite enfin par l'éther bouillant. L'éther dissout une partie de cette matière pulvérulente, et la dissolution fournit par évaporation spontanée, de petites plaques radiées, dures et transparentes, et après un temps plus long un résidu liquide presque syrupeux. En ajoutant un peu d'eau à ce dernier, on précipite immédiatement une foule d'aiguilles très-blanches, qu'on lave avec un peu d'eau, après les avoir jetées sur un filtre : ces cristaux séchés constituent la codéine pure.

M. Pelletier s'est assuré que les eaux mères obtenues en suivant le procédé de Sertuerner, contiennent de la codéine.

De cent livres d'opium, on retire six onces de codéine.

La codéine exposée à la chaleur sur une lame de platine, brûle avec flamme; chauffée dans un tube, elle entre en fusion à 150° environ et se prend en masse cristalline par le refroidissement; délayée dans l'eau, elle manifeste une alcalinité très-sensible, même à froid. Elle est bien plus soluble que les alcalis déjà étudiés.

1000 parties d'eau en dissolvent 12,6 parties à 15°, 37 parties à 43° et 58,8 parties à 100 degrés.

Lorsqu'on en ajoute dans l'eau bouillante plus qu'elle n'en peut dissoudre, l'excès entre en fusion et forme ainsi que la méconine, une couche huileuse au fond du vase;

cette solution aqueuse fournit, par un refroidissement bien ménagé, des cristaux transparens et parfaitement déterminés. La codéine est insoluble dans les dissolutions alcalines; elle se combine avec les acides et forme des sels définis; le nitrate surtout cristallise avec la plus grande facilité. La teinture de noix de galle détermine un abondant précipité dans les dissolutions de codéine. Elle se distingue de la morphine, parce que l'acide nitrique ne la colore point en rouge et qu'elle ne bleuit pas par le perchlorure de fer.

Elle renferme à l'état sec, d'après M. Robiquet :

62 at. carbone	2372,12	72,0
40 at. hydrogène	250,00	7,5
2 at. azote	177,02	5,4
5 at. oxigène	500,00	15,1
	3299,14	100,0

La codéine cristallisée constitue un hydrate, formé de :

1 at. codéine	3299,14	93,2
4 at. eau	225,00	6,8
	3524,14	100,0

Ces cristaux perdent leur eau par la chaleur.

L'hydrochlorate de codéine, le seul des sels de cette base qui ait été étudié, renferme :

1 at. codéine	3299,14	86,2
1 at. acide hydroch.	455,14	13,8
	3754,28	100,0

M. W. Grégory a étudié l'action que le nitrate de codéine exerce sur l'économie animale, et il a vu qu'à la dose de 4 ou 6 grains, il produit une, excitation de l'esprit analogue à celle que les liqueurs enivrantes occasionent, accompagnée d'une démangeaison qui se répand sur tout le corps. Au bout de quelques heures, cet état est suivi d'une dépression désagréable avec nau-

sées et quelquefois vomissemens. M. Kunkel a remarqué de son côté, que la codéine perd beaucoup de son action sur les organes, lorsqu'elle est combinée aux acides.

NARCOTINE.

DEROSNE, *Ann. de chim.*, t. 45, p. 257.
ROBIQUET, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 5, p. 275.
ROBIQUET, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 51, p. 275.
LIEBIG, *Ann. de chim. et de phys.*, t. p. 51, 441.

3348. La narcotine a été obtenue, en 1804, par M. Derosne; mais la nature de ce corps, que l'on désignait sous le nom de sel de Derosne, fut long-temps méconnue. M. Sertuerner le considérait comme un méconate de morphine et il avait été confondu avec la morphine elle-même par M. Derosne. En 1817, M. Robiquet prouva que ces deux alcalis existaient dans l'opium simultanément et qu'ils jouissaient de propriétés distinctes.

La narcotine ne possède pas, comme les corps précédens, la propriété de ramener au bleu la teinture de tournesol rougie : néanmoins, comme elle se combine aux acides et qu'elle donne naissance à des sels cristallisables, on doit la ranger parmi les bases végétales.

La narcotine s'obtient, en général, au moyen des divers procédés qui ont été décrits pour la préparation de la morphine : elle se trouve ordinairement précipitée avec cette dernière substance; il a déjà été question des moyens qu'on peut mettre en usage pour l'en isoler.

On peut, d'ailleurs, d'après M. Robiquet, extraire directement de l'opium, la narcotine qui s'y trouve, en traitant ce corps par l'éther sulfurique rectifié. On sait, en effet, que la narcotine est soluble dans l'éther et que cette propriété est souvent mise à profit pour séparer cet alcali de la morphine.

La narcotine pure étant dissoute dans l'éther ou dans l'alcool bouillant, se dépose par le refroidissement en cristaux incolores, ordinairement plus volumineux que les cristaux de morphine, ou en paillettes nacrées. Elle entre en fusion à une température peu élevée, elle perd de l'eau et cristallise en se refroidissant. Elle est insoluble dans l'eau froide, très-peu soluble dans l'eau bouillante. Elle se dissout aisément dans l'éther et dans les huiles grasses. Elle n'a pas, comme la morphine, de saveur amère, et ne produit point de couleur bleue avec les sels de peroxide de fer.

D'après M. Liebig, la narcotine est composée de

80 at. carbone	3057.48	ou bien	65.27
40 at. hydrogène	249,59		5,32
2 at. azote	177,03		3,78
12 at. oxigène	1200,00		2563
	4684,10		100,00

100 de narcotine se combinent avec 9,52 d'acide hydrochlorique sec, ce qui donne pour poids d'atome le nombre 4799, qui s'accorde suffisamment avec celui que fournit l'analyse.

Les sels de narcotine ont été peu examinés. On les obtient, en dissolvant dans les acides étendus autant de narcotine qu'ils peuvent en prendre et en évaporant la dissolution. Ils sont plus amers que les sels de morphine et rougissent le papier de tournesol.

L'hydrochlorate de narcotine est très-soluble : on parvient néanmoins à l'obtenir cristallisé, d'après M. Robiquet, en abandonnant à l'étuve une solution de ce sel rapprochée en consistance syrupeuse. Il s'y forme au bout d'un certain temps, des groupes radiés qui prennent de plus en plus d'extension et qui finissent par envahir le vase sous la forme d'une masse opaque, compo-

sée d'aiguilles très-fines et très-serrées. Par la dessiccation, cette masse prend beaucoup de dureté et acquiert une demi-transparence. On obtient des cristaux beaucoup mieux prononcés, en évaporant à siccité l'hydrochlorate de narcotine dissous dans l'eau et le reprenant par l'alcool bouillant, qui le laisse déposer par le refroidissement, en une masse cristallisée. Ce sel renferme :

1 at. narcotine	4684,10	91,1
1 at. acide hydrochl.	455,14	8,9
	5139,24	100,0

L'acide sulfurique étendu se combine à la narcotine et donne un sulfate qu'on peut obtenir cristallisé.

L'acide acétique dissout également à froid la narcotine, mais il paraît qu'elle s'en sépare aussitôt qu'on soumet la dissolution à l'évaporation : on met à profit cette propriété pour séparer la narcotine de la morphine, car l'acétate de morphine est plus stable. Si l'acétate de narcotine existe, il est au moins certain qu'il est d'une décomposition très-facile.

Les autres sels que peut produire la narcotine n'ont point été obtenus.

NARCÉINE.

Pelletier, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 50, p. 262.

3349. La narcéine a été découverte en 1832, par M. Pelletier, à l'occasion de son intéressant travail sur l'analyse de l'opium ; quelques détails sur cette analyse feront connaître le procédé qu'il faut employer pour obtenir la narcéine.

M. Pelletier a traité par l'eau froide, à la manière ordinaire, un kilogramme d'opium de Smyrne ; les li-

queurs résultant de ce traitement, après avoir été filtrées, ont été soumises à une évaporation très-ménagée, pour en obtenir un extrait solide.

L'extrait d'opium, repris par l'eau distillée, s'est redissous, en abandonnant une matière brillante et cristalline. Cette matière était de la narcotine ; c'est, en effet, en traitant ainsi l'extrait d'opium par l'eau, que M. Derosne l'avait obtenue, pour la première fois.

La solution d'extrait d'opium dont on avait séparé la narcotine sinon en totalité, au moins en grande partie, a été chauffée à 100 degrés; on y a versé un léger excès d'ammoniaque pour précipiter la morphine, et l'on a maintenu l'ébullition pendant 10 minutes pour chasser, autant que possible, l'excès d'alcali volatil. Par le refroidissement de la liqueur, la morphine a cristallisé. Cette morphine, comme on le sait, n'est point pure; car en la traitant par l'éther, on en sépare de la narcotine et une autre matière dont il sera bientôt question sous le nom de méconine.

Après avoir séparé la plus grande partie de la morphine contenue dans la solution d'opium, à l'aide de l'ammoniaque, on concentre les liqueurs à moitié de leur volume. Par un refroidissement complet, elles abandonnent encore une certaine quantité de morphine : dans la liqueur, on verse de l'eau de baryte : il se fait à l'instant un précipité de méconate de baryte.

On sépare ce sel par filtration, on ajoute du sous-carbonate d'ammoniaque au liquide pour séparer l'excès de baryte qu'il renferme, et en élevant sa température après l'avoir filtré de nouveau, on en chasse l'excès de sous-carbonate d'ammoniaque. La liqueur est ensuite évaporée à consistance de sirop épais et abandonnée pendant plusieurs jours, dans un lieu frais. Elle se prend alors en une masse pulpeuse sur laquelle on remarque des cristaux. On met cette masse à égoutter, on l'exprime fortement entre

des linges, puis on la traite par de l'alcool à 40 degrés et bouillant : elle se dissout en partie.

Les liqueurs alcooliques, soumises à la distillation et réduites à un petit volume, fournissent par le refroidissement, une matière cristalline qu'on purifie et qu'on obtient très-blanche, en la faisant dissoudre et cristalliser plusieurs fois. Cette matière est la narcéine.

La méconine, autre substance cristallisable de l'opium, se trouve souvent mélangée avec la narcéine, on les sépare au moyen de l'éther qui ne dissout que la première. La méconine se trouve d'ailleurs en majeure partie, dans les eaux mères qui ont fourni la narcéine.

3350. La narcéine pure se présente sous la forme d'une matière blanche, soyeuse, en aiguilles fines et allongées. Quand elle a cristallisé dans l'alcool, elle fournit des cristaux plus aplatis et comme feutrés, qui paraissent être des prismes à quatre pans.

Cette substance est sans odeur; sa saveur est légèrement amère et possède quelque chose de métallique. La narcéine demande pour se dissoudre 230 parties d'eau bouillante et 375 parties d'eau à la température de 14 degrés. Elle fond à 92° environ, et se fige en une masse blanche translucide, d'un aspect cristallin. A 110°, elle jaunit, et à une température plus élevée, elle se décompose; elle est plus fusible que la morphine et la narcotine.

Les acides minéraux concentrés agissent avec beaucoup d'énergie sur la narcéine et l'altèrent profondément. Les mêmes acides étendus d'eau se combinent avec elle, et quelques uns donnent naissance à des phénomènes dignes de remarque. L'acide hydrochlorique, par exemple, étendu du tiers de son poids d'eau, donne à la narcéine, à l'instant où il la touche, une teinte d'un bleu d'azur plus ou moins foncé, ayant beaucoup d'éclat. Si on ajoute assez d'eau pour dissoudre la combinaison, on obtient une dissolution tout-à-fait incolore. Avant de dis-

paraître, la teinte bleue passe au rose violacé. Cette teinte ne se manifeste pas toujours, surtout quand l'eau dans laquelle on dissout les cristaux bleus n'est pas acide; mais en laissant évaporer lentement la solution incolore, on obtient une croûte rose-violacé, qui passe extérieurement au bleu, s'il n'y a pas trop d'acide dans la liqueur. S'il y a excès d'acide, la teinte est jaune et la matière est altérée. En absorbant au moyen du chlorure de calcium, l'eau de l'hydrochlorate de narcéine incolore, on y reproduit ces teintes rose, violette et bleue. La narcéine, en donnant naissance à ces couleurs, n'a d'ailleurs éprouvé aucune altération; car en traitant la dissolution par un alcali, elle se précipite de la combinaison saline avec toutes les propriétés qu'on lui connaît. Ces phénomènes ont, comme on voit, quelque rapport avec ceux que produit le chlorure de cobalt.

L'acide sulfurique et l'acide nitrique étendus produisent les mêmes phénomènes que l'acide hydrochlorique. L'acide nitrique concentré décompose la narcéine et la transforme en acide oxalique.

La narcéine contient, d'après M. Pelletier :

Carbone	54,73
Hydrogène	6,52
Azote	4,33
Oxigène	34,42
	100,00

Ce qui s'accorde assez bien avec la formule : $C^{64} H^{40} Az^{2} O^{16}$.

MÉCONINE.

Dublanc jeune, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 5, p. 49.
Couerbe, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 50, p. 337.

3351. La méconine a été retirée de l'opium par M. Du-

blanc jeune et en même temps par M. Couerbe, à qui l'on doit ce qu'on sait de positif sur cette substance.

Elle diffère des alcalis végétaux en ce qu'elle ne renferme pas d'azote.

Pour la préparer, on coupe l'opium par petits morceaux, et on le traite par l'eau froide, jusqu'à ce que l'eau ne se colore plus sensiblement; on filtre les solutions et on les évapore, jusqu'à consistance de 8° à l'aréomètre de Baumé. On y ajoute de l'ammoniaque étendue de 5 à 6 fois son poids d'eau, jusqu'à cessation de précipité. Le précipité qui se forme est très-complexe; il contient beaucoup de morphine et peu de narcotine. On le sépare par la décantation, au bout de quelques jours; puis on le lave, jusqu'à ce que les dernières eaux de lavage soient presque sans couleur.

Ces eaux de lavage et les eaux dans lesquelles le dépôt s'est formé étant réunies, on les évapore à une douce chaleur, jusqu'à consistance syrupeuse, et on les abandonne dans un lieu frais pendant quinze ou vingt jours. Au bout de ce temps, on trouve dans la liqueur une foule de cristaux grenus qu'on sépare de l'eau mère, qu'on fait égoutter et qu'enfin on dessèche à une douce chaleur, après les avoir préalablement soumis à la presse.

La masse que l'on obtient est brunâtre, quelquefois d'une couleur fauve. Elle contient, indépendamment de la méconine, quelques autres substances et particulièrement de la narcéine. Pour en retirer la méconine, on la traite par l'alcool à 36° bouillant, jusqu'à ce que ce dissolvant ne paraisse plus agir. On réunit les liqueurs alcooliques et on les distille, jusqu'à réduction d'un tiers à peu près. Par le refroidissement, il se forme un dépôt cristallin, qui renferme la méconine. On exprime les cristaux obtenus, et on concentre de nouveau les eaux mères, qui fournissent ainsi de nouveaux cristaux de méconine impure.

Pour purifier ces produits, on les dissout dans l'eau bouillante, on ajoute du charbon animal et on filtre. Les cristaux qui se déposent sont presque blancs, mais contiennent encore de la narcéine. On les traite par l'éther sulfurique qui ne dissout que la méconine; celle-ci cristallise, dans un état de pureté parfait, par l'évaporation spontanée de la solution. Le résidu consiste en narcéine presque pure.

La méconine ne se trouve pas tout entière dans les eaux ammoniacales qui surnagent la morphine; elle se précipite quelquefois en même temps que celle-ci. On peut s'en emparer par des lavages réitérés.

3352. On peut séparer ces deux corps avec facilité, sans interrompre la marche à suivre pour obtenir la morphine. En effet, on épuise le précipité obtenu par l'ammoniaque, au moyen de l'alcool à 36° bouillant et on met les dissolutions dans un endroit frais. La morphine cristallise avec une certaine quantité de narcotine. La méconine reste dans la liqueur; on distille celle-ci, jusqu'à moitié, pour en séparer encore beaucoup de morphine que l'on réunit à la première. On concentre de nouveau l'alcool restant et on l'abandonne à une troisième et quelquefois même à une quatrième cristallisation; on obtient des cristaux bruns, qu'on traite par l'éther sulfurique, qui dissout la méconine et la narcotine. On évapore l'éther et on traite le résidu qu'il laisse, par l'eau bouillante et le charbon animal; l'eau ne dissout que la méconine qu'on fait cristalliser et qu'on traite de nouveau par l'éther, pour l'amener à un état de pureté absolue.

L'opium ne fournit, en général, qu'une très-petite quantité de méconine : aussi, faut-il traiter au moins douze livres d'opium, pour en obtenir une quantité notable. En opérant avec soin, on peut en obtenir un demi-gramme par kil. d'opium employé. L'opium qui paraît le plus propre à son extraction est celui qu'on désigne dans le com-

merce sous le nom d'opium de Smyrne. Il est des variétés d'opium qui n'en fournissent presque point.

3353. La méconine est entièrement blanche, sans odeur, d'une saveur d'abord nulle et qui devient bientôt d'une âcreté très-sensible; elle est soluble, tout à la fois, dans l'eau, l'alcool et l'éther, et cristallise très-bien dans l'un ou l'autre de ces liquides. Elle cristallise en prismes à six pans, terminés par un sommet dièdre.

Exposée à une température de 90° C., la méconine entre en fusion et se convertit en un liquide incolore, parfaitement limpide. A 155°, elle distille sans altération, et par le refroidissement elle se prend en une masse blanche, qui offre l'aspect de la graisse.

Elle est peu soluble dans l'eau, à la température ordinaire; mais elle est assez soluble à chaud; elle exige, en effet, 265 parties d'eau froide pour se dissoudre et seulement 18 parties d'eau bouillante.

L'acide sulfurique étendu du quart ou de la moitié de son poids d'eau dissout à froid la méconine; la solution est limpide et incolore; si on la chauffe à une très-douce chaleur, la méconine est altérée; il se forme des stries verdâtres, et bientôt le liquide paraît d'un beau vert foncé. Si l'on verse alors de l'alcool dans la liqueur, elle devient rose. En chassant l'alcool par la chaleur, la couleur verte reparaît. Si on ajoute de l'eau à la liqueur verte, on en précipite à l'instant une matière floconneuse brune, qui ne se redissout pas dans l'acide affaibli, même à la faveur de l'ébullition. Cependant, la liqueur filtrée est rose, redevient verte par la concentration, et précipite de nouveau par l'eau.

La matière brun marron ainsi obtenue, est soluble dans l'acide sulfurique concentré qu'elle colore en vert, à l'aide d'une douce chaleur; elle est insoluble dans l'eau et se dissout au contraire aisément dans l'alcool et l'éther sulfurique, qu'elle colore en rose foncé.

A la température ordinaire, l'acide nitrique concentré dissout la méconine qui est altérée, et la dissolution prend une couleur jaune clair. En chauffant, l'acide se dégage sans apparition de gaz nitreux et il se forme des cristaux jaunâtres qui, purifiés, se présentent sous la forme de longs prismes à quatre pans et à base carrée. C'est un produit nouveau qui n'a pas été étudié.

Le chlore décompose également la méconine fondue et la colore en rouge de sang. Par le refroidissement, la couleur perd de son intensité et la masse se prend en cristaux aiguillés très-serrés. Pour apprécier exactement le genre d'altération que la méconine a subi dans ces différentes épreuves, il faudrait de nouvelles recherches. M. Couerbe a donné sur ce sujet quelques détails, que nous supprimons ici, ses expériences ayant été faites sur de trop petites quantité de matière.

Selon M. Couerbe, la méconine contient, $C^{18} H^{8} O^{4}$, c'est-à-dire :

Carbone	60,23
Hydrogène	4,74
Oxigène	35,03
	100,00

DELPHINE.

Lassaigne et Feneulle, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 12, p. 358.

Brandes. *Schw.*, t. 25, pag. 369.

Feneulle, *Journ. de pharm.*, t. 9, p. 4.

Couerbe, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 52, p. 359.

3354. La delphine a été découverte en 1819 par MM. Lassaigne et Feneulle, dans les graines de staphysaigre (*delphinium staphysagria*). Elle a été obtenue à peu près dans le même temps en Allemagne par M. Brandes.

a. Le procédé de MM. Lassaigne et Feneulle consiste à traiter les graines contusées par l'eau, à rapprocher les liqueurs filtrées et à les traiter par l'acétate neutre de plomb, puis par le sous-acétate.

On sépare l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré et l'on évapore à siccité. Pendant la concentration de la liqueur, il se sépare une substance brune, qui devient cassante comme une résine par le refrodissement et qu'on lave au moyen de l'eau, jusqu'à ce que ce liquide cesse de se colorer.

On fait bouillir cette substance dans une suffisante quantité d'eau avec de la magnésie, on recueille le précipité sur un filtre, puis on le traite par l'alcool à 40°. On obtient par l'évaporation spontanée de la liqueur alcoolique, une matière blanche, d'un aspect pulvérulent et présentant quelques points cristallins; c'est la delphine encore impure. Ce procédé est peu productif.

b. M. Couerbe indique une autre méthode. On pile la semence pour la réduire en pâte, et on l'épuise par l'alcool à 36° bouillant, qu'on soumet ensuite à la distillation.

On obtient un extrait d'un rouge noirâtre, de nature grasse et très-âcre. On le fait bouillir avec de l'eau acidulée d'acide sulfurique, jusqu'à ce que celle-ci ne se colore plus sensiblement, ou mieux, jusqu'à ce qu'un alcali minéral, versé dans la liqueur, ne donne aucun précipité. Par ce moyen, on enlève toute la delphine à l'état de sulfate impur, et on sépare une grande quantité de graisse qu'on abandonne. En versant une solution de potasse ou d'ammoniaque dans le sulfate de delphine impur, on en précipite cette base. On la traite par l'alcool bouillant et le noir animal. On filtre la liqueur, et on l'évapore pour obtenir la delphine. A cet état, elle n'est pas encore tout-à-fait pure. Une livre de staphysaigre peut donner 55 à 60 grains de cette delphine brute.

Pour la purifier, on la fait dissoudre dans l'eau acidulée

par l'acide sulfurique, on filtre la dissolution, et on y verse goutte à goutte de l'acide nitrique étendu de la moitié de son poids d'eau. On en précipite ainsi une matière résineuse rousse ou noire, et le liquide devenu très-acide perd toute couleur. On ajoute de l'acide jusqu'à cessation de précipité. Il faut que le sulfate soit étendu d'eau en quantité assez grande, sans quoi, la résine, en se précipitant, entraînerait de la delphine. On laisse alors le tout en repos pendant vingt-quatre heures. Au bout de ce temps, la matière résinoïde s'est collée au fond du verre. On décante le liquide, et on décompose le sulfate de delphine qu'il contient au moyen de la potasse étendue. Le précipité est repris par l'alcool à 40°; la solution étant filtrée et distillée, on obtient une matière d'apparence résineuse légèrement jaunâtre. On la traite par l'eau distillée bouillante, pour en séparer un peu de nitre. On la reprend enfin par l'éther, qui dissout la delphine pure, qu'on en retire par l'évaporation. Le résidu insoluble dans l'éther, jouit d'une âcreté assez forte; c'est le *staphysain*, dont il sera bientôt question.

c. M. Berzélius indique la méthode suivante, comme étant d'une exécution facile. On fait digérer les graines avec de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, on précipite la liqueur acide par un alcali ou par la magnésie et on fait bouillir le précipité lavé et séché avec de l'alcool, qui dissout la delphine. Pour la décolorer complétement, il suffit de la faire bouillir à l'état de sel avec du charbon animal, et de la précipiter par l'ammoniaque caustique; elle prend la forme d'une gelée. Dissoute dans l'alcool et recueillie par évaporation, elle se présente en poudre cristalline, qui devient opaque par la dessiccation.

3355. La delphine, lorsqu'elle est pure, est légèrement ambrée; elle est solide, soluble dans l'éther, et mieux encore dans l'alcool, à peine soluble dans l'eau à toutes températures. Sa saveur est insupportable par son âcreté

qui prend à la gorge et qui persiste long-temps : elle ne cristallise pas. Elle entre en fusion à 120° C. Une température plus forte la décompose et la charbonne.

Les acides étendus la dissolvent sans l'altérer. Concentrés, ils la décomposent. L'acide sulfurique la rougit d'abord, puis la charbonne. L'acide nitrique ne la dissout pas très-bien à la température ordinaire; mais, à chaud, il lui fait perdre ses propriétés et la transforme en une résine amère et acide.

Le chlore à la température ordinaire, n'agit par sur elle; mais à 150 ou 160°, il l'attaque vivement, la colore en vert, puis en brun foncé, et la rend excessivement friable. Il se forme de l'acide hydrochlorique; et la masse, qui était soluble dans l'alcool, ne l'est plus qu'en partie; l'éther dissout une autre partie de cette matière; il reste enfin un résidu pulvérulent d'une couleur marron foncé.

D'après M. Couerbe, la delphine pure est composée de

54. at. carbone	2063,82	77,00
38 at. hydrogène	237,12	8,89
2 at. azote	177,03	6,61
2 at. oxigène	200,00	7,50
	2677,97	100,00

La delphine pure dissoute dans l'alcool verdit le sirop de violette et ramène au bleu la teinture de tournesol rougie. Elle forme, avec les acides, des sels qui sont en général très-solubles et qui possèdent une saveur extrêmement amère et âcre. Ces sels ont été jusqu'ici peu étudiés.

3356. *Sulfates de delphine.* D'après M. Feneulle, il en existe deux : un sel neutre, et un sel basique contenant moitié moins d'acide sulfurique.

Quand on sature la delphine au moyen de l'acide sulfurique et qu'on évapore le sel à l'air libre, on obtient une

masse transparente, dure, semblable à de la gomme, qui se dissout dans l'eau et dans l'alcool avec facilité. La dissolution a une saveur amère, et ensuite très-âcre. La sensation d'âcreté, qui se porte sur la langue et les lèvres, dure plusieurs heures.

Nitrate de delphine. La delphine saturée par l'acide nitrique faible donne une dissolution incolore : en la concentrant, elle prend une couleur jaune; lorsqu'elle est sèche, elle présente, avec la même teinte, un aspect cristallin.

L'hydrochlorate de delphine est déliquescent. L'oxalate se présente sous la forme de feuillets blancs, possédant, comme les autres sels, une saveur très-âcre.

STAPHYSAIN.

3357. Le staphysain est soluble à la température ordinaire, légèrement jaunâtre; il entre en fusion à 200° C. A une température plus élevée, il se décompose, laisse beaucoup de charbon, et dégage des produits ammoniacaux.

L'acide nitrique, sous l'influence de la chaleur, le transforme en une résine amère, acide. Le chlore, à la température ordinaire, n'agit pas sur lui; mais, à 150, il l'altère, le fonce en couleur, le rend très-cassant, et lui enlève sa saveur âcre; le produit est en partie soluble dans l'éther et l'alcool, et la liqueur ne possède plus aucune âcreté.

Les acides étendus le dissolvent à la manière des alcalis organiques, mais sans donner de véritables combinaisons salines. L'eau dissout quelques millièmes de ce corps, et acquiert une saveur âcre.

D'après M. Couerbe, il renferme, $C^{64}\ H^{46}\ Az^{2}\ O^{4}$, ce qui le rapproche des bases organiques.

VÉRATRINE.

Pelletier et Caventou, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 14, p. 69.
Meisner, *Journ. de Schw.*, t. 25, p. 377.
Pelletier et Dumas, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 24, p. 163.
Couerbe, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 52, p. 352.

3358. La vératrine a été découverte en 1819 par MM. Pelletier et Caventou, et presque dans le même temps en Allemagne par M. Meisner. Elle se trouve dans l'ellébore blanc (*veratrum album*), dans la cévadille (*veratrum sabadilla*), et probablement dans plusieurs autres plantes de ce genre.

MM. Pelletier et Caventou, pour extraire la vératrine de la cévadille, traitent cette semence par l'éther sulfurique qui dissout une matière grasse, un acide volatil cristallisable et divers autres principes. Ils reprennent le résidu par l'alcool bouillant et obtiennent des teintures colorées en brun foncé, qu'on filtre et qu'on amène à consistance d'extrait par l'évaporation.

On reprend cet extrait par l'eau froide, qui dissout tout, excepté une petite quantité de matière grasse qu'on sépare par filtration. La solution étant évaporée lentement et filtrée de nouveau, on y verse de l'acétate neutre de plomb, qui détermine un précipité jaune abondant ; la liqueur devient presque incolore. Celle-ci, étant séparée du précipité, on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré pour précipiter le plomb qui s'y trouve en excès. La liqueur étant filtrée et évaporée de nouveau, on la traite par la magnésie.

Le précipité magnésien est épuisé par l'alcool bouillant. En distillant cet alcool, on obtient une matière pulvérulente, d'abord jaunâtre, mais qui peut devenir

parfaitement blanche par des dissolutions dans l'alcool et des précipitations par l'eau. Cette matière blanche est la vératrine encore impure.

M. Couerbe a soumis la cévadille au traitement qu'on a décrit pour l'extraction de la delphine. La vératrine s'obtient alors sans difficulté et chaque livre de cévadille fournit un gros de vératrine brute.

3359. La vératrine, obtenue par ces procédés, se présente sous la forme d'une résine jaune cassante et fusible; divisée, elle paraît blanche; mais elle est loin d'être pure, car si on la dissout, soit dans l'alcool, soit dans l'eau acidulée, elle colore fortement en jaune les dissolutions. Pour la purifier, on la dissout dans de l'acide sulfurique très-faible, on étend d'eau et on traite le sulfate de vératrine tel qu'on l'obtient dans cet état, par quelques gouttes d'acide nitrique, qui détermine un abondant précipité noir et poisseux. En décantant le liquide et en le décomposant par la potasse étendue d'eau, on obtient une matière alcaline, qu'il suffit de laver à l'eau froide et de reprendre par de l'alcool à 40° bouillant, pour l'isoler de tout sel inorganique.

Mais elle n'est pas pure encore, et contient, au moins, trois substances, dont une est capable de cristalliser. Pour les isoler, on traite par l'eau bouillante la masse obtenue; ce liquide se colore en jaune et dissout deux matières. L'une d'elles, qui est cristallisable, se dépose par le refroidissement, sous la forme de cristaux très-légèrement roses. C'est la *sabadilline.* L'eau mère ne retient que des traces de cette matière. Mais elle renferme une substance qui se sépare, à me sure que l'eau se concentre, sous forme de gouttelettes huileuses nageant sur le liquide; une évaporation complète donne cette matière résineuse d'une couleur rougeâtre, très-âcre, nommée résinigomme de sabadilline, par M. Couerbe.

Après ce traitement, par l'eau, l'extrait alcalin, est repris par l'éther pur, jusqu'à ce que ce liquide n'attaque plus rien. Les dissolutions exposées à l'air libre laissent une matière presque blanche, analogue à de la poix, qui devient cassante en la chauffant légèrement dans le vide. C'est la vératrine pure.

Enfin, le résidu insoluble dans l'eau et l'éther sulfurique est repris par l'alcool, qui le dissout, et celui-ci laisse par l'évaporation une résine particulière que M. Couerbe nomme *vératrin.*

3360. A l'état de pureté, la vératrine se présente sous la forme d'une résine presque blanche et incristallisable, solide, friable, et fusible à la température de 115°. Ce corps réagit à la manière des alcalis, sur la teinture de tournesol rougie. Il se combine aux acides, les sature et forme avec plusieurs d'entre eux des sels qui cristallisent. Il est presque insoluble dans l'eau; l'alcool et l'éther sont ses meilleurs dissolvans.

La vératrine n'a pas d'odeur; mais portée sur les membranes nasales, elle provoque des éternumens violens; une quantité impondérable produit cet effet à un haut degré. Sa saveur est d'une âcreté extrême, mais sans mélange d'amertume. A doses très-petites, elle occasione d'affreux vomissemens en irritant les membranes muqueuses; quelques grains suffisent pour donner la mort.

La vératrine renferme, d'après M. Couerbe :

68 at. carbone	2598,89	71,24
43 at. hydrogène	268,32	7,51
2 at. azote	177,03	4,85
6 at. oxigène	600,00	16,39
	3644,22	100,00

La vératrine forme, avec les acides, des sels qui cristallisent avec difficulté; le sulfate et l'hydrochlorate sont les seuls qu'on ait obtenus à cet état.

Sulfate de vératrine. Il se forme en triturant cette base avec un peu d'eau acidulée par l'acide sulfurique; la masse s'attaque, s'épaissit, et prend un aspect spumeux; on ajoute alors un peu plus d'eau, et on chauffe au bain-marie pour obtenir une dissolution parfaite. Celle-ci cristallise par évaporation spontanée, en longues aiguilles très-déliées, qui paraissent être des prismes à quatre pans. Lorsqu'on chauffe ce sel, il fond, perd son eau de cristallisation, et se charbonne en dégageant des vapeurs blanches mêlées d'acide sulfureux. Il se compose, d'après M. Couerbe, d'un atome d'acide, d'un atome de base et de quatre atomes d'eau, qu'il perd par la chaleur.

Chlorate de vératrine. N'a pas été obtenu cristallisé. Il se réduit par l'évaporation en une couche d'un aspect gommeux et d'une odeur de succin.

Iodate de vératrine. Il prend par la dessiccation, l'apparence d'une matière gommeuse sans forme cristalline.

Hydrochlorate de vératrine. Lorsqu'on fait passer un courant de gaz acide hydrochlorique sur de la vératrine et qu'on dissout la masse dans l'eau, ou bien, qu'on sature cet alcali avec de l'acide hydrochlorique très-étendu d'eau, les solutions abandonnées à elles-mêmes, donnent, dans l'un et l'autre cas, des cristaux d'hydrochlorate. Ils sont moins durs et moins allongés que les cristaux du sulfate de la même base.

L'hydrochlorate de vératrine est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, il se décompose facilement par la chaleur, et contient un atome de base et quatre volumes d'acide.

3361. Vératrin. M. Couerbe désigne sous ce nom un corps brun, insoluble dans l'éther et dans l'eau, obtenu dans la purification de la vératrine. Il est solide à la température ordinaire, et liquide à 185° C. Chauffé fortement, il se décompose, en donnant naissance à des produits azotés. Il se combine aux acides étendus sans les

saturer, et ne produit aucune combinaison saline cristallisable. Il renferme : $C^{56}\ H^{36}\ Az^{2}\ O^{6}$.

Sabadilline. La sabadilline, autre matière obtenue par M. Couerbe dans la purification de la vératrine brute, se présente sous la forme de petits cristaux radiés.

Cette substance est blanche, d'une âcreté insupportable, la chaleur la décompose sans la sublimer; elle commence à entrer en fusion à 200°. Alors, elle prend un aspect résineux et brunâtre. En élevant davantage la température, elle devient noire et se décompose entièrement, en laissant un charbon considérable.

L'eau chaude dissout assez bien la sabadilline et la laisse déposer sous forme de cristaux, à mesure qu'elle se refroidit; mais il faut, pour que la cristallisation se manifeste, que la solution ait un certain degré de concentration, ou qu'elle contienne de la résinigomne.

L'alcool son meilleur dissolvant en dissout plusieurs fois son poids, mais ne la laisse pas cristalliser; l'éther n'en dissout pas trace.

L'acide sulfurique concentré la brunit et la charbonne; étendu convenablement, il forme avec la sabadilline un sulfate cristallisable. L'acide hydrochlorique se comporte de même et donne un hydrochlorate.

La sabadilline est alcaline; elle sature une quantité d'acide assez grande. M. Couerbe lui assigne la formule suivante : $C^{40}\ H^{26}\ Az^{2}\ O^{5} + H^{4}\ O^{2}$. Elle perd cette eau à 180° dans le vide.

3364. Résinigomme. Enfin, la troisième substance obtenue par M. Couerbe dans la purification de la vératrine, est très-soluble dans l'eau; elle est rougeâtre, susceptible d'acquérir dans le vide lorsqu'on la chauffe légèrement, une apparence spongieuse, et une friabilité parfaite; elle possède des caractères alcalins; elle sature à peu près autant d'acide que la sabadilline, mais ne cristallise pas comme elle à l'état salin. Les alcalis la précipitent toujours de

ses combinaisons salines, et ne se combinent pas avec elle. Elle entre en fusion à 165°.

L'alcool dissout ce corps avec la plus grande facilité; l'éther n'en dissout que des traces.

Les acides nitrique, sulfurique et hydrochlorique ne produisent rien de particulier, en agissant sur cette substance.

Sa composition est fort remarquable; car elle est représentée, d'après M. Couerbe, par $C^{40} H^{28} Az^2 O^6$; c'est-à-dire par un atome de sabadilline, qui aurait fixé deux atomes d'eau. Il est à souhaiter que ces deux corps soient comparés avec soin.

ATROPINE.

Vauquelin, *Ann. de chim.*, t. 72, p. 53.
Brandes, *Schweigg. Journ.*, t. 28, p. 9.
Runge, *Ann. de chim. et de phys.*, t. 27, p. 32.
Tilloy, *Journ. de pharm.*, t. 14, p. 658.
Ranque et Simonin, *J. génér. de médec.*, n° 103, p. 36.
Mein, *Journ. de pharm.*, t. 20, p. 87.

3363. Vauquelin avait tenté en 1809 une analyse de la belladone, et avait trouvé dans le suc de cette plante, du chlorure de potassium; du nitrate, du sulfate, de l'oxalate et de l'acétate de potasse; de l'albumine; enfin, un produit extractif soluble dans l'alcool, et contenant la matière active de la belladone.

En 1819, M. Brandes fit connaître l'existence d'un alcali dans cette plante; mais on révoqua plus tard cette découverte en doute. Ces difficultés paraissent levées, depuis que M. Runge a prouvé que les alcalis caustiques les plus faibles détruisent la daturine. Il faut donc en éviter l'emploi dans sa préparation. C'est sur cette observation que repose le procédé suivant, de M. Mein.

On prend vingt-quatre parties de racines de belladone,

provenant de plantes âgées de deux à trois ans; on les réduit en poudre très-fine, et on les met en digestion avec 60 parties d'alcool à 86 centièmes. On prolonge le contact pendant plusieurs jours, on exprime fortement, et on traite de nouveau le résidu par une égale quantité d'alcool. Les teintures étant réunies et filtrées, on y ajoute une partie de chaux éteinte, on laisse le mélange à lui-même pendant 24 heures. Après avoir filtré la liqueur, on y ajoute de l'acide sulfurique étendu, goutte à goutte, jusqu'à ce qu'il y en ait un léger excès. Il se précipite du sulfate de chaux, ce qui oblige à filtrer encore une fois.

On distille la liqueur à moitié, ou même un peu plus; on ajoute au résidu six à huit parties d'eau, et on chauffe jusqu'à ce que tout l'alcool soit dégagé. On rapproche le liquide avec précaution jusqu'au tiers. Lorsqu'il est refroidi, on y ajoute goutte à goutte une solution concentrée de carbonate de potasse, jusqu'à ce que la liqueur ne se trouble plus; on laisse le mélange en repos pendant quelques heures.

Si la liqueur est riche en atropine, elle se prend ordinairement en masse gélatineuse, au bout de quelque temps de repos. On filtre ou on décante les eaux-mères avec précaution, et on y ajoute du carbonate de potasse, jusqu'à ce qu'elles ne se troublent plus.

Le mélange, abandonné à lui-même, se prend bientôt en gelée, et offre souvent à sa surface, ou dans sa masse, des points blancs étoilés d'atropine cristallisée. Par l'agitation, la masse gélatineuse abandonne des eaux-mères que l'on sépare par compression entre des feuilles de papier brouillard.

L'atropine brute et humide perdrait beaucoup par le lavage à l'eau; on la fait sécher et on en forme une pâte avec de l'eau : on enlève cette eau, par compression entre des doubles de papier, et on fait de nouveau sécher le résidu.

On dissout celui-ci dans cinq fois son poids d'alcool; on filtre la dissolution et on y ajoute six à huit fois son volume d'eau pure. La liqueur devient laiteuse par cette addition, ou prend bientôt cet aspect par l'évaporation de l'alcool en excès. Au bout de vingt-quatre heures, on trouve l'atropine en cristaux d'un jaune-clair; après l'avoir lavée avec quelques gouttes d'eau, on la sèche sur du papier brouillard.

La racine de belladone fournit environ trois millièmes de son poids d'atropine pure.

3374. Cette base est blanche, cristallisée en prismes transparens, doués d'un éclat soyeux. Elle est inodore, soluble dans l'alcool absolu et dans l'éther sulfurique, qui en prennent plus à chaud qu'à froid. L'eau, à la température ordinaire, n'en dissout qu'une petite quantité; 1/500 environ; à chaud, elle en dissout davantage. Cette solution possède une amertume très-désagréable, et bleuit le papier de tournesol rougi par un acide. Cette solution, même très-étendue, placée sur l'œil, en dilate la pupille très-promptement et d'une manière durable.

L'atropine ne se volatilise pas à la température de l'eau bouillante; mais, à une température plus élevée, elle fond, puis se transforme en vapeurs, qui se condensent en une couche vernissée. Chauffée à l'air, elle fond, répand des vapeurs empyreumatiques, brunit et brûle avec une flamme d'un jaune-clair peu fuligineuse.

Le chlore l'altère peu. Elle forme avec les acides des composés définis : le sulfate et l'acétate ont plus de tendance à cristalliser que l'hydrochlorate ou le nitrate. La potasse pure la précipite de ses dissolutions salines; il en est de même de l'ammoniaque caustique. La solution aqueuse d'atropine donne un précipité blanc et abondant avec l'infusion de noix de galle. Elle précipite en jaune citron par le chlorure d'or, et en isabelle par la solution de platine.

La manière d'agir du chlorure d'or légèrement acide, semble caractéristique. Le précipité jaune citron prend en effet, au bout de quelque temps de repos, une structure cristalline, et consiste vraisemblablement en un composé d'hydrochlorate d'atropine et de chlorure d'or.

L'acide sulfurique concentré, les acides nitrique et hydrochlorique, dissolvent les cristaux d'atropine sans dégagement de gaz : ces dissolutions sont incolores. Par l'action de la chaleur, l'acide sulfurique brunit légèrement; l'acide nitrique prend une teinte jaune-clair, et l'acide hydrochlorique ne se colore pas.

Chauffée avec de la potasse hydratée, l'atropine laisse dégager d'abondantes vapeurs ammoniacales. A froid et en dissolution très-étendue, la potasse, la soude, et même la chaux détruisent cette base, qui est remplacée par un produit soluble dans les acides; mais incristallisable et sans action sur la pupille.

Par simple contact avec l'eau et l'air, à la température ordinaire, l'atropine perd la propriété de cristalliser; les cristaux déjà formés disparaissent; la liqueur prend une teinte jaune, et fournit un résidu *incristallisable*, soluble en toute proportion dans l'eau. L'atropine, ainsi altérée, contracte une odeur narcotique nauséabonde. Du reste, l'altération est peu considérable; l'alcali est aussi vénéneux qu'auparavant, et si on le combine avec un acide, et qu'on traite la dissolution par le charbon animal, les alcalis en précipitent de l'atropine solide, et cristallisable.

D'après M. Liebig, l'atropine est composée de :

136 at. carbone	5203,36	77,2
46 at. hydrogène	287,50	4,1
2 at. azote	177,02	2,6
12 at. oxigène	1200,00	16,1
	6867,88	100,0

HYOSCYAMINE.

BRANDES, *Schweigg. J.*, t. 28, p. 91.
DŒBEREINER, *id.*, t. 28, p. 105.
LINDBERGSON, *Scher. Ann.*, t. 8, p. 60.
GEIGER et HESSE, *Journ. de pharm.*, t. 20, p. 92.

3365. L'hyoscyamine a été reconnue par Brandes, dans la jusquiame, *hyoscyamus niger*. Son extraction est difficile, à cause de la prompte altération qu'elle éprouve sous l'influence de l'eau et des alcalis libres. Elle devient soluble en toutes proportions dans l'eau.

Pour l'obtenir, on traite les graines de jusquiame par l'alcool, avec ou sans addition d'acide. On fait évaporer les liqueurs, on les traite par la chaux et on reprend le précipité ainsi obtenu par l'acide sulfurique. On concentre la liqueur qui contient le sulfate d'hyoscyamine, et on y ajoute un excès de carbonate de soude pulvérisé. On précipite ainsi l'hyoscyamine qu'on prive rapidement de la dissolution alcaline, en la soumettant à la presse et la dissolvant par l'alcool absolu. On traite le liquide filtré par la chaux et le charbon animal. On retire la majeure partie de l'alcool à une douce chaleur, en ajoutant un peu d'eau. Si l'hyoscyamine n'est pas encore incolore, il faut la combiner de nouveau avec un acide, et la traiter par le charbon et la chaux. Le produit est très-faible.

L'hyoscyamine très-pure cristallise lentement en aiguilles incolores, transparentes, d'un éclat soyeux, groupées ou disposées en étoiles. Ces cristaux sont inodores, peu solubles dans l'eau, plus soluble toutefois que ceux d'atropine. La saveur de l'hyoscyamine est âcre, désagréable, semblable à celle du tabac; elle est très-vénéneuse. La moindre quantité portée sur l'œil, détermine une dilatation de la pupille qui dure très-long-temps.

A l'état humide elle est alcaline. Distillée avec pré-

caution, l'hyoscyamine se volatilise et semble alors ne subir qu'une légère altération. Toutefois, il s'en décompose une partie dans cette opération, et il se dégage des vapeurs ammoniacales. Lorsqu'on la chauffe avec de l'eau, il s'en volatilise également une petite portion; le liquide distillé est légèrement alcalin, et dilate la pupille; mais la majeure partie ne se volatilise pas.

Chauffée avec des alcalis fixes hydratés, elle se décompose complétement avec dégagement d'ammoniaque. La solution aqueuse d'hyoscyamine mêlée de teinture d'iode, prend la couleur du kermès. Elle donne un précipité blanc abondant avec la teinture de noix de galle, un précipité blanc-jaunâtre avec la dissolution d'or, et rien avec celle de platine.

Les sels d'hyoscyamine sont neutres; ils cristallisent et sont aussi vénéneux que l'hyoscyamine pure; leur solution aqueuse se comporte avec les réactifs indiqués comme celle de l'alcali lui-même.

L'hyoscyamine est très-soluble dans l'alcool ainsi que dans l'éther.

DATURINE.

BRANDES, *Journ. de pharm.*, t. 6, p. 47 et 250.
LINDBERGSON, *Scher. Ann.*, t. 8, p. 147.
GEIGER et HESSE, *Journ. de pharm.*, t. 20, p. 94.
SIMES, *Journ. de Pharm.*, t. 20, p. 101.

3366. La daturine a été reconnue par Brandes, en 1819, en examinant les graines du *datura stramonium*.

MM. Geiger et Hesse, ont extrait cette base par un procédé semblable à celui qu'on a indiqué pour l'hyoscyamine. L'application en est même plus facile, parce que la daturine a plus de tendance à prendre la forme solide.

M. Simes prend une livre de poudre fine de semence de stramonium, et la fait bouillir pendant une heure dans

3 pintes d'alcool faible. La liqueur étant filtrée encore chaude, on y ajoute 4 gros de magnésie et on agite le mélange, de temps en temps, pendant 24 heures. Le précipité recueilli, on le fait bouillir pendant quelques minutes avec 12 onces d'alcool; on filtre, on traite par le charbon animal, et on obtient une nouvelle liqueur transparente et presque sans couleur. Réduite à moitié, et abandonnée jusqu'au lendemain, elle laisse déposer des globules d'huile, et des cristaux de daturine incolores. L'évaporation étant continuée spontanément, de nouveaux cristaux de daturine se déposent, mêlés avec de l'huile et une matière résineuse. En reprenant la daturine brute par l'eau acidulée et le charbon animal, précipitant la dissolution par la magnésie, et traitant le précipité par l'alcool, celui-ci donne la base pure.

La daturine cristallise en prismes quadrangulaires, incolores, brillans et groupés. Elle est inodore; sa saveur est d'abord légèrement amère, puis elle devient très-âcre, semblable à celle du tabac. Elle est très-vénéneuse. Un huitième de grain suffit pour tuer un moineau dans l'espace de trois heures. Portée sur l'œil, elle détermine une dilatation forte et persistante de la pupille, qui peut durer huit jours, et même davantage.

La daturine, dissoute dans l'eau, offre une réaction alcaline très-marquée. Lorsqu'on la chauffe avec précaution, elle se volatilise en partie, sans altération, sous forme de nuages blancs; mais une partie se détruit en donnant de l'ammoniaque. Chauffée avec de l'eau, elle ne se volatilise pas. Lorsqu'on la soumet à l'action des alcalis fixes hydratés, à chaud, elle se décompose en dégageant des vapeurs ammoniacales.

Elle est peu soluble dans l'eau; elle exige 280 parties d'eau environ, à la température ordinaire, et 72 à la chaleur de l'ébullition : la solution se trouble par le refroidissement, sans que la daturine cristallise. Toutefois, elle

ne s'altère pas aussi facilement par son contact avec l'eau que l'atropine et l'hyoscyamine. Par l'évaporation rapide de la solution aqueuse, on n'obtient pas d'abord de cristaux ; mais si on humecte la masse amorphe, ou bien qu'on procède par évaporation spontanée, il se produit de nouveaux cristaux.

La solution aqueuse de daturine se comporte avec les réactifs comme celle d'hyoscyamine. Cette base est aussi très-soluble dans l'alcool, surtout à chaud ; elle l'est peu dans l'éther.

Les sels de daturine donnent de très-beaux cristaux, sont, en général, inaltérables à l'air et solubles. Leur action est très-vénéneuse. Leur solution aqueuse se comporte avec les réactifs comme celle de la daturine pure. Les bases minérales solubles en précipitent la daturine, sous forme de flocons blancs, lorsque la liqueur n'est pas trop étendue.

L'atropine, l'hyoscyamine et la daturine diffèrent si peu, qu'une étude approfondie de ces bases pourrait bien conduire à les réunir. Elles méritent l'attention des chimistes, par l'altération facile qu'elles éprouvent de la part des alcalis hydratés, phénomène qui, en les rapprochant des amides, met sur la voie de quelque découverte importante sur la nature intime des alcalis organiques.

SOLANINE.

DESFOSSES, *Journ. de pharm.*, t. 6, p. 374, et t. 7, p. 414.
PAYEN ET CHEVALLIER, *Journ. de chim. méd.*, t. 1, p. 517.
OTTO, *Journ. de pharm.*, t. 20, p. 96.

3367. La solanine a été découverte par M. Desfosses, dans les baies de la morelle, et dans celles de la pomme de terre. On l'a retrouvée dans les baies de plusieurs espèces de solanum, et en particulier de la douce-amère.

Pour l'obtenir, il suffit d'extraire le suc des baies mûres, et d'y ajouter de l'ammoniaque; la solanine se précipite en poudre grisâtre. On la redissout par l'alcool bouillant, auquel on ajoute un peu de charbon animal; on filtre et on évapore. La solanine pure se dépose.

M. Otto l'a extraite des germes de pomme de terre. On les traite par de l'eau aiguisée d'acide sulfurique; on précipite les acides sulfurique, phosphorique et la matière extractive par l'acétate de plomb. On ajoute ensuite à la liqueur presque décolorée du lait de chaux, en léger excès, qui détermine un dépôt qu'on recueille et qu'on fait bouillir, avec de l'alcool à 80 centièmes. Par l'évaporation de celui-ci, on obtient la solanine brute qu'on purifie par plusieurs dissolutions dans l'alcool.

Cette substance est blanche, pulvérulente, nacrée, sans action sur le papier de curcuma; elle ramène cependant au bleu le papier de tournesol rougi par les acides. Si on la traite par la potasse caustique, elle donne peu de vapeurs ammoniacales; mais par la distillation sèche de l'hydrochlorate de solanine, on obtient un liquide huileux qui, traité par l'hydrate de chaux, produit du gaz ammoniaque en quantité très-notable.

Elle se dissout facilement dans les acides, elle est précipitée de ces dissolutions par des bases plus énergiques. La plupart des sels de solanine laissent à l'évaporation une masse semblable à de la gomme; le sulfate seul s'effleurit en forme de choux-fleurs.

Son action sur l'économie animale la range parmi les poisons narcotiques âcres. Deux ou trois grains de sulfate de solanine font périr un lapin en quelques heures. La solanine paralyse les membres postérieurs de ces animaux; il suffit même de nourrir les bêtes à cornes avec des lavures provenant de pommes de terre germées pour produire cette espèce de paralysie.

La solanine a été analysée par M. Blanchet; elle était

privée de son eau de cristallisation, qui en forme à peu près le dixième; elle renferme :

Carbone	62,0
Hydrogène	8,9
Azote	1,6
Oxigène	27,5
	100,0

Ce qui conduirait à la formule C^{168} H^{136} Az^{2} O^{28}, qui sera difficilement adoptée, tant qu'on n'en aura pas constaté la réalité par une vérification attentive.

ÉMÉTINE.

3368. M. Pelletier a retiré cette base de l'ipécacuanha, en traitant cette racine pulvérisée par l'éther et puis par l'alcool bouillant. L'éther enlève une matière grasse. L'alcool dissout le principe actif. On évapore ce dernier liquide, on en sépare une matière grasse qu'il abandonne et on le traite par la magnésie, qui précipite l'émétine impure. Le dépôt lavé à l'eau froide et repris par l'alcool bouillant lui abandonne l'émétine que l'on retrouve par l'évaporation. On la dissout dans l'eau acidulée; on traite la liqueur par le charbon animal et on précipite l'émétine de nouveau. Les eaux de lavage en retiennent toujours qu'on peut récolter par des manipulations convenables.

M. Berzélius traite directement l'ipécacuanha par de l'eau aiguisée d'acide sulfurique; il en précipite ensuite l'émétine par la magnésie.

Cette base est fauve, se colore à l'air; et n'a pas été obtenue sous forme cristalline. Elle possède une réaction alcaline et une saveur amère. Elle fond vers 50° C. Elle est insoluble dans l'éther; elle se dissout dans l'alcool. L'eau froide n'en dissout que des traces; mais l'eau bouillante en prend une certaine quantité.

En s'unissant aux acides, l'émétine forme des sels qui

ne sont jamais neutres et qu'on n'a pu faire cristalliser complétement. Ils se prennent en masses gommeuses. Presque tous sont solubles ; cependant, l'acide gallique et le tannin forment des précipités blancs dans les dissolutions d'émétine.

Cette base et ses sels solubles jouissent à un très-haut degré de la faculté d'exciter le vomissement. Un dixième de grain suffit quelquefois pour produire cet effet.

Il est probable que l'émétine pure n'est pas connue et que cette base traitée par les procédés au moyen desquels M. Couerbe est parvenu à dégager la vératrine et la delphine, présenterait des propriétés plus distinctes. Tout porte à penser qu'elle renferme plusieurs produits dans l'état où nous la connaissons.

NICOTINE.

Vauquelin, *Ann. de chim.*, t. 71, p. 137.
Possel et Rinmann, *Mag. pharm.*, t. 24, p. 139.
Unverdorben, *Ann. Poggend*, t. 8, p. 399.

3369. Vauquelin avait essayé en 1809, une analyse du tabac frais, et il y avait reconnu l'existence d'un produit huileux, âcre et odorant, auquel il attribuait les principales propriétés du tabac. Cette huile était alcaline, et ne se dégageait à la distillation, qu'autant que l'on ajoutait un alcali au produit qui s'y trouvait soumis.

MM. Possel et Rinmann ont repris ces expériences, et ont examiné les feuilles des *nicotiana tabacum*, *rustica*, *macrophylla* et *glutinosa*, qui leur ont fourni une base nouvelle fort intéressante ; c'est la *nicotine*. Indépendamment de ce nouveau produit, le tabac renferme de la nicotianine, matière analogue au camphre ou aux huiles volatiles cristallisables.

Le tabac ne contient pas un millième de nicotine. On connaît plusieurs procédés pour l'extraire.

a. On fait bouillir le tabac sec avec de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, et on évapore la décoction. Le résidu repris par l'alcool lui cède le sulfate de nicotine. On concentre la nouvelle liqueur, on y ajoute de la chaux éteinte, et on procède à une distillation ménagée. Celle-ci fournit de l'eau chargée d'ammoniaque et de nicotine.

En agitant cette liqueur avec de l'éther, celui-ci s'empare de la nicotine. Le résidu aqueux versé dans la cornue, et soumis à une nouvelle distillation avec le mélange calcaire, se charge d'une nouvelle quantité de nicotine qu'il abandonne encore à l'éther.

Quand l'éther en est suffisamment chargé, on le dessèche en l'agitant avec du chlorure de calcium, on le décante et on le distille. La nicotine reste dans la cornue.

b. Quand on traite des feuilles fraîches, on en extrait le suc. On le clarifie et on le concentre. En y ajoutant de la chaux éteinte, distillant avec précaution, puis reprenant les eaux distillées par l'éther, on se procure la nicotine.

c. Traitée par le premier de ces procédés, la graine de tabac donne le même produit.

On peut séparer la nicotine et l'ammoniaque en les saturant par l'acide sulfurique, évaporant à sec et reprenant par l'alcool absolu, qui dissout le sulfate de nicotine, sans toucher au sulfate d'ammoniaque. On décompose ensuite le sulfate de nicotine par la baryte, qui met la nicotine en liberté. Celle-ci se retrouve par l'évaporation de la liqueur.

3370. La nicotine obtenue par simple évaporation des liqueurs éthérées ou alcooliques qui la renferment, offre l'aspect et la consistance du miel. Mais chauffée au bain d'huile à 146°, elle distille lentement, et possède les propriétés suivantes :

Elle est liquide, transparente, incolore, d'une odeur âcre, piquante et désagréable, rappelant celle du tabac; d'une saveur âcre et brûlante. A 6° au dessous de zéro,

elle est encore liquide. Elle est fortement alcaline. A 100°, elle émet des vapeurs blanches, alcalines. A 240°, elle se décompose avec ébullition, devient brune, et perd son âcreté. Exposée à l'air, elle brunit et s'altère. Elle s'enflamme difficilement; mais à l'aide d'une mèche, on peut la brûler comme une huile grasse.

L'eau la dissout en toutes proportions. L'éther en enlève beaucoup à l'eau. L'huile de térébenthine en dissout peu; l'huile d'amandes la dissout.

L'iode la colore en jaune, puis en rouge de kermès. L'acide nitrique concentré la décompose.

Elle est très-vénéneuse.

Cette base forme des sels qui possèdent une saveur de tabac brûlante et âcre. Ils sont incolores, solubles dans l'alcool et l'eau, insolubles dans l'éther. Le sulfate est incristallisable; le phosphate ressemble à la cholestérine; l'oxalate et le tartrate cristallisent; l'acétate donne un sirop, sans apparence de cristaux. L'acétate forme avec le sublimé corrosif un sel double, blanc et floconneux. Avec le chlorure de platine, il donne un précipité jaune et grenu, soluble dans l'eau bouillante.

La nicotine, comme on voit, a été peu étudiée. Il est difficile de se défendre de quelque soupçon sur la présence de l'ammoniaque libre dans les produits qu'on a étudiés, comme étant de la nicotine pure.

J'en dirai autant de la conine, matière analogue à la nicotine, et retirée de la ciguë, par des procédés semblables; ce qui dispense d'entrer ici sur son compte dans des détails qui trouveront place ailleurs, si son existence se confirme.

FIN DU CINQUIÈME VOLUME.

ADDITIONS OU CORRECTIONS.

Page 49. Sous le n° 2938, se trouve décrit un moyen que j'ai employé, pendant long-temps, pour fixer les ballons dans le bain-marie, quand il s'agit de prendre la densité d'une vapeur. Depuis que cet article est imprimé, j'ai fait construire un appareil fort simple, qui sert à la fois à lester le ballon, à le maintenir et qui porte les thermomètres nécessaires. Cet appareil se trouve chez M. Gourjon, rue des Nonandières, n° 2, à Paris, artiste bien connu des physiciens par le succès avec lequel il construit les appareils délicats de M. Melloni.

La manœuvre nécessaire pour déterminer une densité, est tellement simplifiée par cet appareil, qu'en moins d'une heure l'opération est terminée.

Page 64. En discutant la composition de la stéarine, on a supposé, par inadvertance, que la formule de l'acide stéarique hydraté est représentée par $C^{140} H^{134} O^5 + H^2 O$, tandis qu'elle doit l'être par $C^{240} H^{134} O^5 + H^4 O^2$. Cette correction faite, le résultat des expériences de M. Lecanu s'accorderait mieux encore avec les résultats calculés. La marche du raisonnement ne serait d'ailleurs nullement modifiée.

Page 95, ligne 15, au lieu de 2956, lisez 2965.

Page 128, ligne 3, en bas, au lieu de *produciion*, lisez *production*.

Page 132, ligne 7, en bas, WÖHLER ANN. POGGENDORF, lisez WÖHLER, *Ann. Poggendorf*.

Page 134. M. Liebig a fait récemment quelques expériences sur la production de l'acide croconique.

En chauffant du potassium dans l'oxide de carbone, ce gaz est absorbé, le potassium verdit, s'étale, puis se convertit en un produit noir. Ce composé est soluble dans l'eau, avec dégagement d'un gaz hydrogène carburé. La liqueur est alcaline. Par l'évaporation,

elle fournit du croconate de potasse, puis de l'oxalate neutre de potasse.

Il est facile, d'après cela, d'expliquer la production de ce singulier acide dans la préparation du potassium. (*Ann. de chim. et de phys.*, tom. 56, pag. 324.)

P. 219. D'après M. Liebig, l'acide hippurique serait anhydre, par lui-même, et ne perdrait pas d'eau en s'unisant aux bases. L'hippurate d'argent renfermerait :

Acide	61,0
Base	39,0

La formule de l'acide étant, soit à l'état libre, soit à l'état de sel, $C^{36}\ H^{18}\ Az^{2}\ O^{6}$, c'est-à-dire celle que nous avons donnée M. Péligot et moi pour l'acide libre.

Page 259, ligne 7, au lieu de C, lisez C^{20}.
ligne 11, au lieu de C, lisez C^{20}.

Page 260, ligne 21, au lieu de 2177,70, lisez 1177,70.

Page 261, ligne 19, au lieu de $Co^{2}\ Ho^{2}\ O^{2}$, lisez $C^{20}\ H^{20}\ O^{2}$.

Page 380, ligne 12, au lieu de *élémeniaire*, lisez *élémentaire*.

Page 441, ligne 18, pour la composition centésimale du formiate de méthylène, lisez

8 at. carbone	306,0	40,5
8 at. hydrogène	50,0	6,6
4 at. oxigène	400,0	52,9
	756,0	100,0

Page 447, ligne 9, au lieu de $H^{2}\ O,\ C^{4}\ H^{4}\ S\ O^{3} + Ba,\ O,\ S\ O^{3}$, lisez, $H^{6}\ O^{3} + C^{4}\ H^{4},\ S\ O^{3} + Ba\ O,\ S\ O^{3}$.

Page 521. M. Liebig donne le procédé suivant, pour la préparation du bihydrosulfate d'hydrogène carboné ou mercaptan.

On sature d'hydrogène sulfuré une dissolution de potasse marquant 1,28 ou 1,3 de densité. On mêle le liquide avec un volume égal au sien de sulfovinate de chaux dissous, d'une égale densité. On chauffe le mélange au bain-marie. Le produit se condense dans un récipient bien refroidi. Il renferme de l'eau et de l'hydrogène

sulfuré. On le débarrasse du dernier avec un peu d'oxide de mercure ou de mercaptide de mercure. L'eau s'enlève aisément par le chlorure de calcium.

Le produit pur bout à 36° C., et non point à 62°. Le mercaptide de mercure se dissout dans 12 ou 15 fois son poids d'alcool bouillant, qui le laisse déposer en cristaux feuilletés d'un grand éclat et qui desséchés ressemblent à l'argent poli.

Page 633, ligne 5, en bas, au lieu de l'*asparamide,* lisez l'*acide aspartique*.

Page 669. J'ai comparé le pittacalle à une substance extraite par M. Laurent du goudron de houille ; ces deux matières sont différentes.

